

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Інженерно-хімічний факультет**

**Кафедра екології та технології рослинних полімерів**

«На правах рукопису»  
УДК 676.011

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ М. Д. Гомеля

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**зі спеціальності 161-Хімічні технології та інженерія**

**на тему: «Особливості хімічного перероблення лушпиння соняшника»**

Виконала:

студентка II курсу, групи ЛЦ-91мп

Шевченко Діна Вікторівна

—

Керівник:

Доцент, к.т.н, доцент,

Черьопкіна Романія Іванівна

—

Рецензент: \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій  
магістерській дисертації немає  
запозичень з праць інших  
авторів без відповідних  
посилань.

Студентка \_\_\_\_\_

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України**  
**«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**  
**Інженерно-хімічний факультет**

**Кафедра екології та технології рослинних полімерів**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 161 Хімічні технології та інженерія (Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ М.Д. Гомеля

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студентці**

**Шевченко Діні Вікторівні**

1. Тема дисертації: «Особливості хімічного перероблення лущиння соняшника»

науковий керівник дисертації Черьопкіна Романія Іванівна, доцент, к.т.н., затверджені наказом по університету від «3» листопада 2020 р. № 3207-с

2. Термін подання студентом дисертації: «13» грудня 2020 р.

3. Об'єкт дослідження: процеси одержання волокнистих напівфабрикатів із лущиння соняшника натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфітним способами варіння, лужна екстракція сировини, якісні показники лабораторних зразків паперу

4. Предмет дослідження: визначення технологічних параметрів делігніфікації лужними способами, лабораторні зразки волокнистих напівфабрикатів.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: дослідити особливості анатомічної будови, фізико-механічні властивості та хімічний склад сировини. Визначити оптимальні умови делігніфікації, а саме спосіб, температура, тривалість варіння, показники якості волокнистих напівфабрикатів; дослідити процес лужної екстракції для подальшої делігніфікації.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: хімічний склад лушпиння соняшника; фізико – механічні показники волокнистих напівфабрикатів із лушпиння соняшника; вплив лужної екстракції на делігніфікацію лушпиння; показники міцності лабораторних зразків паперу.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

1. XVII Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Ресурсо-енергозберігаючі технології та обладнання” (25-26 листопада 2019 р. м. Київ) / Укладач Я.М. Корнієнко. – К.: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2019. – 187 с

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Вибір теми магістерської дисертації (з науковим керівником) та затвердження її на засіданні кафедри	25.10 – 28.10	
2	Розроблення змісту (плану) магістерської дисертації	28.10 – 30.10	
3	Літературний огляд за темою дослідження та аналіз	28.10 – 20.11	
4	Обґрунтування методики проведення досліджень	08.11 – 13.11	
5	Підготовка експериментальної частини та погодження його змісту з науковим керівником	13.11 – 17.11	
6	Оформлення ілюстративного матеріалу	17.11 – 21.11	
7	Розроблення розділу стартап	22.11 – 01.12	

8	Оформлення магістерської дисертації та подача науковому керівнику	25.10 – 13.12	
---	---	---------------	--

9. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

Студент \_\_\_\_\_ Д.В Шевченко

Науковий керівник дисертації \_\_\_\_\_ Р.І. Черьопкіна

## РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 88 стор., 13 рис., 18 табл., 34 першоджерела, 2 додатка

**Актуальність теми:** пошук альтернативних методів утилізації промислових і сільсько-господарських відходів, а саме лушпиння соняшника, що утворюється в процесі олійного виробництва з отриманням багатофункціональної вторинної сировини.

**Мета і задачі дослідження:** дослідження лушпиння соняшника, в якості джерела одержання волокнистих напівфабрикатів. Дослідити особливості анатомічної будови, фізико-механічні властивості та хімічний склад сировини. Визначити оптимальні умови делігніфікації, а саме спосіб, температура, тривалість варіння, показники якості волокнистих напівфабрикатів. Дослідити процес лужної екстракції для подальшої делігніфікації.

**Об'єкт дослідження:** процеси одержання волокнистих напівфабрикатів із лушпиння соняшника натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфідним способами варіння, лужна екстракція сировини, якісні показники лабораторних зразків паперу.

**Предмет дослідження:** лушпиння соняшника, технологічні режими делігніфікації лужними способами, лабораторні зразки волокнистих напівфабрикатів

**Методи дослідження:** визначення хімічного складу сировини за стандартними методиками. Приготування варильних розчинів та безпосередньо варіння натронним, натронно-содовим та нейтрально-сульфідним способами, яке проводили за стандартними методиками в кислототривких автоклавах, які завантажували у гліцеринову баню.

Проведення лужної екстракції перед натронним варінням.

Для визначення показників якості отриманих волокнистих напівфабрикатів використовували стандартні фізико-механічні, фізико-

хімічні та хімічні методи. Вихід волокнистих напівфабрикатів визначали гравіметричним методом.

**Наукова новизна одержаних результатів:** встановлено властивості та особливості лушпиння, як джерела вторинної сировини для одержання волокнистих напівфабрикатів. Визначено вплив технологічних параметрів лужних способів варіння на якісні і фізико-механічні показники отриманого волокнистого напівфабрикату. Виготовлено лабораторні зразки різних видів паперу із 100 % лушпиння соняшника. Експериментально встановлено залежність способів варіння, температури та тривалості обробки на якість делігніфікації сировини. Досліджено вплив лужної екстракції на подальшу делігніфікацію лушпиння соняшника.

**Практичне значення одержаних результатів:** дослідження надають можливість використовувати лушпиння соняшника в якості волокнистого напівфабрикату, що дозволить впровадити новий альтернативний метод утилізації відходів олійного виробництва з метою обмеження впливу на навколишнє середовище та раціоналізації організації виробництва.

Досліджено режими та особливості отримання волокнистих напівфабрикатів з лушпиння соняшника натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфітним варінням, які можна буде використовувати для виготовлення волокнистих напівфабрикатів.

**Публікації:** було опубліковано 2 тези.

НЕДЕРЕВНА РОСЛИННА СИРОВИНА, ЛУШПИННЯ СОНЯШНИКА,  
НАТРОННЕ ВАРІННЯ, НАТРОННО-СОДОВЕ ВАРІННЯ, НЕЙТРАЛЬНО-  
СУЛЬФІТНЕ ВАРІННЯ, ВИТРАТИ АКТИВНОГО ЛУГУ, ВОЛОКНИСТИЙ  
НАПІВФАБРИКАТ, ЛУЖНА ЕКСТРАКЦІЯ, ОБГОРТКОВИЙ ПАПІР,  
ПАПІР ДЛЯ ПАКУВАННЯ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

## ABSTRACT

**Master's Thesis:** 88 p., 13 fig., 18 tab., 34 source, 2 addition

**The actuality of the theme:** The search for alternative methods of industrial and agricultural waste utilization, namely the sunflower's husk, which is formed in the process of oil production with receiving of multifunctional raw material.

**The goal and task of research:** obtaining the sunflower husk's fibrous semi-finished products as a source of fibrous semi-finished products receipt. To explore raw material's features, anatomical structure, physical and mechanical properties, and chemical composition. To define optimal conditions delignification, namely temperature, method, duration of the boiling, quality indicators of fibrous semi-finished products. To explore the alkaline extraction process for further delignification.

**The research object:** alkaline extraction of raw material, obtaining fibrous semi-finished products process of sunflower husk by the nitronium-soda, neutral-sulfite methods of boiling, qualitative indicators of laboratory samples of paper.

**The subject of study:** sunflower husk, technological modes of delignification by alkaline methods, samples of fibrous semi-finished products.

**Research methods:** determination of the chemical composition of raw materials by standard methods. Preparation of boiling solutions and first-hand nitronic and nitronium-soda and neutral-sulfite boiling methods which were realized according to standard methods in acid-resistant autoclaves, which were loaded into a glycerin heated bath.

Realization of alkaline extraction before nitronic boiling.

Standard physicochemical, physicochemical and chemical methods were used for definition quality indicators of received fibrous semi-products.

**Scientific innovation of the obtained results:** the chemical composition of sunflower's husk was researched and published. The qualities and features of sunflower husk as a source of secondary raw materials for obtaining fibrous semi-

finished products. The influence of technological parameters of alkaline cooking on quality and methods physical and mechanical parameters of the obtained fibrous semi-finished product was determined. Laboratory samples of different types of paper are made of 100% sunflower hulk. The dependence of boiling methods, temperature, and processing time on designations of quality raw materials has been experimentally studied out. The effect of alkaline extraction on further delignification of sunflower husk was studied.

**The practical significance of the obtained results:** research provides an opportunity to use sunflower husk as a fibrous semi-finished product, which is allowed to introduce a new alternative method of utilization of fibrous waste obtained during the production of sunflower oil.

The modes and features of obtaining fibrous semi-finished products from sunflower husk nitronic, nitronium-soda, neutral-sulfite boiling were investigated, which can be used for the manufacture of fibrous semi-finished products.

**Publications:** 2 theses were published.

NON-WOODEN PLANT MATERIAL, SUNFLOWER HUSK,  
NITRONINC BOILING, NITRONIUM-SODIC BOILING, NEUTRAL  
SULPHITE BOILING, EXPENSES OF ACTIVE ALKALI, FIBROUS SEMI-  
FINISHED PRODUCT, ALKALINE EXTRACTION, BROWN PAPER, PAPER  
FOR TEXTILE MATERIALS PACKAGING



## ЗМІСТ

ВСТУП .....	11
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	13
1.1 Перспективи комплексної переробки лушпиння соняшника .....	13
1.2 Дослідження процесів делігніфікації агровідходів .....	20
1.3 Екстракція відходів олійного виробництва з отриманням фітомеланіну .	24
1.4 Способи утилізації соняшникового лушпиння .....	27
1.5 Отримання меланіну з лушпиння соняшника .....	28
2 МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	31
2.1 Методика визначення хімічного складу лушпиння насіння соняшника...	31
2.2 Методика проведення лужної екстракції лушпиння насіння соняшника .	34
2.3 Методика проведення варіння натронним способом та аналіз відпрацьованих щолоків .....	35
2.4 Методика проведення варіння натронно-содовим способом та аналіз відпрацьованих щолоків .....	39
2.4 Методика проведення варіння нейтрально-сульфідним способом та аналіз відпрацьованих щолоків .....	40
2.5 Методика розмелювання волокнистих напівфабрикатів та виготовлення відливків .....	40
2.6 Методика визначення фізико-механічних показників одержаних волокнистих напівфабрикатів .....	41
2.7 Дослідження фізико-механічних показників лабораторних зразків паперу, отриманих із волокнистих напівфабрикатів лушпиння соняшника .....	41
2.8 Методика аналізу варильного розчину та відпрацьованих щолоків .....	42
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	43
3.1 Одержання волокнистих напівфабрикатів із лушпиння насіння соняшника різними способами варіння .....	43
3.2 Аналіз відпрацьованих щолоків після проведення делігніфікації .....	51

3.3 Дослідження впливу лужної екстракції на процес делігніфікації натронним способом .....	55
3.4 Результати мікроскопічних досліджень отриманих волокнистих напівфабрикатів .....	58
3.5 Дослідження фракційного складу волокон ВНФ.....	61
3.6 Дослідження ВНФ з лушпиння соняшника в якості сировини для виготовлення паперу .....	63
4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ .....	67
4.1 Опис ідеї стартапу .....	67
4.2 Визначення ринкових можливостей стартап-проекту .....	69
4.3 Оцінка зовнішнього і внутрішнього середовища стартапу .....	72
4.4 Визначення стратегії конкуренції на ринку .....	79
ВИСНОВКИ.....	81
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	83
ДОДАТОК А.....	87
ДОДАТОК Б .....	88

## ВСТУП

На сьогоднішній день вчені всього світу приділяють особливу увагу питанню біотехнологічного та хімічного перероблення промислових і сільськогосподарських відходів, зокрема залишкам целюлозовмісної сировини. Підвищений інтерес до нетрадиційних джерел отримання волокнистих напівфабрикатів пов'язаний з потребою утилізувати значні обсяги відходів з можливістю отримання вторинної сировини. В якості багатофункціональної вторинної сировини можна використовувати соняшникове лушпиння – відходи олійного виробництва.

Станом на 2019 рік Україна посідає перше місце у світі за виробництвом соняшнику. Рослинні олії, поряд із зерновими та продуктами їх перероблення, займають основні позиції на світовому ринку продовольства [1].

Згідно з даними Міністерства розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України [17] у 2019 р. тверді відходи від вилучення соняшnikової олії становили 236,9 тис. т, з яких 96,4 % припадає на лушпиння насіння соняшника.

У пошуках альтернативних методів утилізації лушпиння соняшника вченими було досліджено його особливості анатомічної будови, фізико-механічні властивості та хімічний склад. Основним напрямком утилізації лушпиння соняшника є отримання з нього золи, яка використовується в якості добавки до добрив, а також отримання теплової енергії власне на олійних підприємствах. В обох випадках лушпиння соняшника потребує спалювання, яке супроводжується низкою негативних факторів, таких як висока вартість котлів для спалювання, потреба в складнішому технічному обслуговуванні, а викиди шкідливих речовин з димовими газами перевищують гранично допустимі норми [2].

У літературних джерелах приділяється мало уваги використанню саме вуглеводної складової плодових оболонок, в результаті більша кількість відходів не знаходить раціонального використання.

Тому, дана робота спрямована на дослідження хімічного складу, морфологічної структури волокна лушпиння соняшника, отримання і дослідження якісних властивостей лабораторних зразків напівфабрикатів з метою обмеження впливу на навколишнє середовище та раціональної організації виробництва, зниження енерго- і матеріаломісткості виробництва, пропонується використовувати лушпиння соняшника, в якості джерела одержання волокнистих напівфабрикатів.

## 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Перспективи комплексної переробки лушпиння соняшника

Лушпиння соняшника являє собою тверде здерев'яніле багат шарове утворення. Верхній шар – шкірка, на поверхні якої розташовані ворсинки довжиною до 500 мкм і товщиною 25 мкм [3]. Шкірка містить барвник – фітомелан, який щільно пов'язаний з внутрішньою тканиною, що захищає насіння від механічних пошкоджень. Вона складається зі здерев'янілих клітин певної форми, з пористою структурою, яка забезпечує газообмін, та з внутрішньої паренхіми, яка в свою чергу частково зростається з насінням, таким чином утримуючи зовнішню оболонку навколо насінини.

Щороку під час переробки насіння соняшника утворюються великомасштабні відходи, у вигляді плодових стінок (лушпиння), які в основному спалюються в котлах. Невелика частина відходів використовується як кормова добавка в тваринництві і переробляється гідролізною промисловістю. Аналіз літератури показує, що існують деякі інші пропозиції щодо використання відходів соняшнику, і деякі з них були доступні протягом тривалого часу. В наш час пропонується використовувати лушпиння соняшника в якості основи для масляних сорбентів, поглиначів в процесі молекулярної та іонообмінної сорбції, харчових добавок і компонентів ентеросорбенту, при виробництві азотних органічних добрив, наповнювачів для виготовлення керамічних виробів і антиоксидантів. Тим часом хімічна структура цих відходів ще не повністю вивчена, що, ймовірно, уповільнює розробку екологічно і економічно доцільних технологій їх комплексної переробки [3].

Хімічний склад лушпиння може відрізнятися в залежності від сорту соняшника, так високоолійні види мають більший вміст жирів і золи, але менше клітковини. За результатами дослідження хімічного складу лушпиння соняшника Баранника К. В. вміст ліпідів для різних сортів коливається в межах від 0,99 до 3,78%, клітковини – 49...67 %, з яких целюлози – 31...42 %, а

пентозанів – 23...28%. Кількість лігніну в лушпинні становить 24...30 %, а золи – 1,37...2,98 %. Близько 1,4 % припадає на надзвичайно стійкий кольоровий пігмент фітомелан, що надає насінню чорного забарвлення [2].

Менше жиру, золи, фосфору, азотовмісних речовин, сахарів і лігніну, але більше клітковини було досягнуто при дослідженні лушпиння низькоолійних сортів, у порівнянні з високоолійними.

В ході екстракції соняшникового лушпиння киплячим розчином спирту дослідниками було виділено близько 0,2...0,3 % воску [4].

Тому з метою обмеження впливу на навколишнє середовище та раціоналізації організації виробництва (зниження енерго- і матеріаломісткості) пропонується використовувати лушпиння соняшника, в якості джерела одержання волокнистих напівфабрикатів.

За даними термографічного аналізу золи, який проводили в інституті хімії академії наук, розкладання сировини відбувається в кілька етапів: нагрівання зразка до 125 °C супроводжується виділенням адсорбованої води, а в інтервалі 155...500 °C видаляються леткі речовини. Зольний залишок стабільний при нагріванні в межах 500...635 °C. Зола складає 2,4...3,15 % в залежності від місця зростання і сорту рослини, колір світло-бежевий [5].

Остаточний аналіз складу золи показав, що за максимальним вмістом (%) неорганічні речовини можна розділити на наступні групи [5]:

1) макроелементи:  $K_2O$  – 20,8...39,1 %;  $CaO$  – 10,4...20,1 %;  $MgO$  – 10,6...14,7 %;  $P_2O_5$  – 1,8...6,9 %;  $Fe_2O_3$  – 0,23...1,37 %;  $Na_2O$  – 0,9...2,1 %;  $SiO_2$  – 0,38...1,35 %;  $B_2O_3$  – 0,5 %;  $Al_2O_3$  – 0,03...0,95 %.

2) мікроелементи:  $ZnO$  – 0,05...0,08 %;  $MnO$  – 0,02...0,04 %;  $CuO$  – 0,02...0,06 %.

3) ультрамікроелементи:  $Cr_2O_3$  – 0,002...0,004 %;  $Ni_2O$  – 0,0024...0,0046 %.

Така зола насправді є концентратом сполук калію, на відміну від рисового лушпиння, і може використовуватися в якості основної сировини для отримання чистих сполук калію або використовуватися в промисловості

добрив. Однорідна структура його частинок також дозволяє розглядати золу в якості наповнювача для різних матеріалів.

Водорозчинні матеріали були виявлені шляхом екстракції з нагріванням до 90 °C протягом 1 години із співвідношенням твердої речовини до рідини 1:10. Розчинні компоненти (неорганічні і органічні) екстрагували з лушпиння водою, мінеральними кислотними розчинниками (соляна, сірчана, фосфорна, азотна, метанова кислоти) і лугом (NaOH). Було встановлено, що найбільший вихід розчинних компонентів лушпиння отримується обробкою соляною кислотою і лугом. Вихід розчинних матеріалів становить 3...10 % екстракцією водою, 8...15% – екстракцією соляною кислотою, 15...27 % – лугом і 30...40 % при подальшій екстракції водою, кислотою і лугом [5].

Будову і склад розчинних полісахаридів визначали в екстрактах лушпиння соняшника. Полісахариди екстрагували шляхом подальшої екстракції водою, розчинами оксалату амонію і лугу, а потім визначали кількісний і якісний склад моносахаридів. Залежно від місця відбору проби вихід (мас %) полісахаридів екстракцією водою становив 1,4...2,1 %, екстракцією оксалатом амонію – 2,4...3,1, а екстракцією лугом – 4,6...5,7 [5].

Порівняння моносахаридної структури зразків лушпиння соняшнику з аналогічними речовинами, отриманими раніше з рисового лушпиння і висівок, лушпиння гречки і соломи, показує, що екстракти лушпиння соняшника більш відрізняються за складом і містять значну кількість галактуронової кислоти, рамнози, арабінози, ксилози, манози, глюкози, галактози. Полісахариди знаходяться в аморфному або аморфокристалічному стані.

Вміст і склад загальних ліпідів і жирних кислот в лушпинні соняшнику вивчали з використанням традиційних методів екстракції етанолом і хлороформом. Було виявлено, що загальний вихід ліпідів змінюється в межах 1,48...7,98 % від маси зразка. Досліджені зразки лушпиння соняшнику містять велику кількість фосфоліпідів (6,56...7,37 % загальних ліпідів) [5].

Метиллові ефіри жирних кислот аналізували методом газової та рідинної хроматографії. Аналіз структури показав, що їх обсяг в лушпинні соняшнику

досить різноманітний – більше двадцяти кислот, до яких належать пальмова кислота і сімейство кислот  $C_{18}$ , включаючи стеаринову, олеїнову, лінолеву кислоти.

Група вчених з Іспанії також дослідила склад неорганічних компонентів у золі і екстрактах плодових оболонок соняшника в залежності від сорту рослини і умов переробки лушпиння. Як об'єкт дослідження використовували зразки плодових оболонок соняшнику (ЛС), відібрані в різні роки, в різних регіонах [6].

Вихідну сировину промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Проводили екстракцію сировини таким чином: до окремих наважок сировини сировини (ГМ = 1 : 10) додавали: дистильовану воду, 0,1 М розчин мінеральної (соляна, сірчана, азона, фосфорна) або органічної (оцтової) кислоти, гідроксиду натрію (0,1 і 1,0 М), а також оксалат амонію (0,1 М) [6]. Нагрівали до 90 °С на водяній бані протягом 1 год, отриманий екстракт відфільтровували. Залишок лушпиння промивали водою, сушили на повітрі і зважували. Вміст водорозчинних речовин оцінювали в порівнянні зменшення маси від наважки сировини.

Зольність плодових оболонок соняшнику і залишків після екстракції визначали наступним чином. Наважку сировини обвуглювали на повітрі в порцеляновій чашці за ~ 400 °С до видалення летких компонентів, а потім спалювали в муфельній печі за  $650 \pm 50$  °С. Вміст іонів металів в екстрактах і хімічних елементів в золі плодових оболонок соняшнику визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі. Морфологію зразків і елементний аналіз поверхні вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа.

У результаті найбільший вихід водорозчинних речовин (35%) досягається дією на лушпиння соняшника 1 М розчину гідроксиду натрію, а мінімальний (1%) – 0,1 М розчину фосфорної кислоти.



Отримані дані показують, що природа екстрагента значно впливає на вихід екстрактивних речовин з лушпиння соняшника, а отже, і на отримання зольних залишків сировини.

У табл. 1.5 наведено усереднені результати вилучення екстрактивних речовин з соняшникового лушпиння, відібраної в різні роки в різних регіонах, які показали, що регіон, в якому зростала сировина не має значного впливу на вихід розчинних речовин. Найбільший вихід екстрактивних речовин спостерігається в результаті послідовного, а найменший – в результаті водного гідролізу сировини, що є нижче виходу цих речовин за даними авторів. Найменший вихід зольних залишків виходить при екстракції соляною кислотою [7].

Таблиця 1.1 – Вміст СЖВ і золи плодових оболонок соняшнику після екстракції в різних середовищах

Показник	Гідроліз			
	Водний	Кислотний (HCl, 0,1 М)	Лужний (NaOH, 0,1 М)	Послідовний (H <sub>2</sub> O → HCl 0,1М → NaOH 0,1 М)
СЖВ, %	6,0 – 10,0	10,0 – 15,0	19,0 – 23,0	30,0 – 35,0
Зольність, %	1,5 – 1,9	0,2 – 0,6	1,6 – 2,4	1,0 – 1,8
Колір фільтрата	Коричневий	Світло- коричневий	Темно- коричневий	Темно- коричневий
Колір золи	Білий	Бежевий	Сірий	Сірувато-білий

Колір фільтрату змінюється від світло-коричневого (кислотний гідроліз) до дуже темного (лужний гідроліз), що пов'язано з процесом делігніфікації лушпиння і частковим гідролізом геміцелюлоз і полісахаридів.

Необхідно відзначити, що не подрібнене лушпиння соняшника після лужного гідролізу залишається твердим, не змінює форму і практично не змінює колір. Ця обставина, ймовірно, пов'язано зі слабкою делігніфікацією, що перешкоджає отриманню целюлозного напівфабрикату з плодових оболонок соняшнику.

Дослідження золи плодових оболонок соняшнику. Зольність зразків ЛС-1 – ЛС-6 становить 2,4 – 3,2%. Колір золи всіх отриманих зразків вихідного лушпиння – сірувато-білий, однорідний. Атомно-абсорбційним методом визначено вміст елементів в попелі лушпиння соняшника, яке залежить від регіону і року відбору зразків (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Вміст іонів металів в екстрактах плодових оболонок

Екстрагент	Вміст іонів, скг/л							
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> O	144 – 196	11 – 25	5 – 19	1 – 2	0,1 – 0,5	0 – 0,1	0,1 – 0,2	0.04 – 0,2
HCl 0,1M	184 – 268	205 – 310	15 – 71	2 – 3	1,5 – 6,2	0,3 – 1,2	0,8 – 1,2	0,3 – 0,5
NaOH 0,1 M	157 – 235	18 – 40	6 – 39	–	0,2 - 10	0,1 – 0,3	0,1 – 0,3	0,2 – 0,4

Обробка лушпиння водою, мінеральними кислотами і лугами впливає на склад золи. За результатами мікрозондового аналізу (табл. 1.3) видно, що вміст

калію помітно нижче в зразках лушпиння, попередньо оброблених водою, кислотою і лугом, а кальцію – тільки після обробки кислотою, що пов'язано з різною розчинністю з'єднань лужних і лужно-земельних металів в різних середовищах. Залежно від попередньої обробки лушпиння змінюється морфологія поверхні її золи [7].

Таблиця 1.3 – Елементарний склад золи за даними мікрозондового аналізу

Зразок золи	Вміст елементів, %							
	O	K	Ca	C	Na	Mg	Al	Si
Вихідна	25,2 – 48,6	24,3 – 46,6	9,3 – 13,4	11,1 – 19,3	0,6 – 1,6	2,5 – 4,2	–	–
Після водного гідролізу	33,9 – 54,3	6,0 – 24,7	17,8 – 38,5	6,1 – 17,4	1,2 – 9,6	1,5 – 15,6	–	–
Після кислотного гідролізу	43,0	12,7 – 14,5	3,3	10,4 – 10,5	4,4	2,4 – 2,9	2,9 – 4,9	9,4 – 12,7
Після лужного гідролізу	48,5 – 50,7	3,0	9,5 – 16,4	8,2 – 10,3	9,0 – 13,4	2,8 – 3,1	2,3 – 5,0	5,8 – 9,3

Таким чином, була отримана інформація про хімічний склад поновлюваних рослинних відходів – лушпиння соняшнику, що свідчить про його перспективне використання в якості основної сировини для отримання хімічних речовин і матеріалів різного складу і властивостей, в тому числі паперу і картону.

## 1.2 Дослідження процесів делігніфікації агровідходів

Вчені з Австрійської школи інженерії інженерно-хімічного факультету Мальбурна дослідили можливості виробництва нанокристалічної целюлози (НКЦ) [8]. Дослідники запропонували три загальних етапи: делігніфікація, вибілювання та гідроліз. У якості сировини використовували рисове лущиння з розмірами частинок 75...700 мкм. Отриману делігніфіковану сировину відокремлювали від чорного щолоку та промивали з використанням деіонізованої дистильованої води (ДДВ).

Умови процесу делігніфікації наведено в табл. 1.4 [8].

Таблиця 1.4 – Умови делігніфікації

Процес	P, атм	C <sub>NaOH</sub> , М	V <sub>NaOH</sub> , см <sup>3</sup>	T, °C	Тривалість, год	Наважка, г	Перемішування
Високий тиск (ВТ)	5	4,0	80	80	12	10	—
Низький тиск (НТ)	1	4,0	2000	80	12	250	400 об/хв

Вибілювання проводили наступним чином: по 10 г кожної делігніфікованої сировини поміщали в реакційні ємності об'ємом 500 см<sup>3</sup> та змішували з 200 см<sup>3</sup> 20%-го розчину гіпохлориту натрію. Вибілювання тривало 60 хв за температури 60 °C та за постійного перемішування 800 об/хв. Після вибілювання масу промивали дистильованою водою та нейтралізували ацетатним буфером для подальших модифікацій. Умови процесу вибілювання наведені в табл. 1.5 [8].

Таблиця 1.5 – Умови вибілювання

Тиск, атм	C <sub>NaOCl</sub> , М	V <sub>NaOCl</sub> , см <sup>3</sup>	T, °C	Тривалість, год	Наважка, г	Перемішування, об/хв
1	4,0	200	60	1	10	800

Після вибілювання целюлозну масу піддавали кислотному гідролізу для отримання НКЦ. Приблизно 10 г отриманого зразка змішували з 4 М сірчаною кислотою для перетворення дефібрильованої целюлози до суспензії НКЦ.

Отриману суспензію НКЦ десятикратно розбавляли дистильованою водою і нейтралізували буферним розчином. Далі сировину суспензії НКЦ відокремлювали та видаляли воду протягом 30 хвилин з отриманням НКЦ. Отриману суспензію переносили в пластиковий контейнер з щільно затягнутою пробкою і зберігали в холодильнику за температури 5 °C для подальшого аналізу. Вихід НКЦ становив 62 % (з целюлози за високого тиску) та 51 % (з целюлози за низького тиску) від маси а.с.с.

У табл. 16 наведено хімічний склад вихідної та делігніфікованої сировини, а також НКЦ [8].

Таблиця 1.6 – Хімічний склад початкової і обробленої сировини

Компоненти	Вихідна сировина	Делігніфікована сировина ВТ	Делігніфікована сировина НТ	НКЦ ВТ	НКЦ НТ
Целюлоза, %	36,87	61,13	52,25	93,68	75,23
Геміцелюлози, %	26,43	9,29	11,37	—	5,51
Лігнін, %	19,25	6,79	8,28	—	3,62
Кремній, %	13,06	3,74	6,73	—	2,35
Інше, %	4,39	19,05	21,37	6,32	13,29

Вченими зазначено, що відсотковий вміст целюлози після хімічних модифікацій рисового лушпиння значно збільшується за рахунок видалення аморфних компонентів (геміцелюлози, лігніну, діоксиду кремнію, а також

невеликої кількості пектинів та воску, які позначені разом як «інше»). За високого тиску вихід НКЦ більший (93,68 %), ніж при низькому (75,23 %).

Це пояснюється тим, що під час делігніфікації за високого тиску відбулося істотне руйнування лігноцелюлозної структури – в результаті чого поліпшується дефібриляція.

Відбувся частковий гідроліз геміцелюлоз та деполімеризація лігнінової складової під час процесу делігніфікації, що спричинило появу сахарів та фенольних сполук, які розчиняються у воді [8].

Іншими вченими з агрохімічного університету Стамбула було досліджено різні способи делігніфікації відходів сільського господарства [9], а саме соломі пшениці, жита, ячменя, стебла бавовни, а також стебла соняшника і рисової соломи.

Вміст геміцелюлоз визначали екстракцією спирто-бензольною сумішшю. Вміст холоцелюлози визначали натрієвим методом Вайза, вміст целюлози визначали за Кюршером і методом азотної кислоти Гофнера.

Хімічний склад сировини наведено у табл. 1.7

Таблиця 1.7 – Хімічний склад сировини

Компоненти, %	Солома пшенична	Рисова солома	Жито	Стебло ячменя	Стебло бавовни	Стебло соняшника
Холоцелюлоза	69,9	79,4	66,0	78,8	62,8	66,9
Целюлоза	50,7	55,3	49,3	56,6	47,3	47,8
Альфа- целюлоза	42,0	53,6	38,7	52,6	29,8	44,2
Лігнін	22,6	23,7	19,5	22,8	23,8	14,5
Зола	11,3	15,4	10,1	4,2	4,9	7,9

Вченими зазначено, що високий вміст лігніну і золи, в порівнянні з деревною сировиною, може спричинити ускладнення в процесі варіння, тому обрали натронний спосіб варіння.

Умови делігніфікації та якісні показники наведено в табл. 1.8

Таблиця 1.8 – Умови натронного варіння та отриманні якісні показники

Рослинна сировина	NaOH, %	Температура, °C	Тривалість, хв	Вихід, %	Каппа од.	В'язкість, кП
Солома пшенична	16	160	40	37,9	12,6	24,6
Рисова солома	16	160	40	42,6	11,2	26,7
Жито	16	160	40	34,0	12,7	24,9
Стебло ячменя	20	160	60	42,3	10,8	37,4
Стебло бавовни	25	170	180	19,2	17,6	6,1
Стебло соняшника	20	170	180	31,6	13,7	7,5

З даних табл. випливає, що пшениця, ячмінь, жито та рисова солома піддаються обробці краще, за іншу сировину. Вчені зазначають, що за більш м'яких умов варіння спостерігається більша в'язкість, що вказує на ступінь деполімеризації целюлози.

У дослідженні, проведеному для отримання волокнистого напівфабрикату зі стебел соняшнику за різних умов обробки, кількість одиниць Каппа отриманих зі стебла становило 25 в умовах 16% активного лугу, 170 ° C.

Найвищі фізико-механічні показники напівфабрикату спостерігалися у рисової соломи, пшениці, стебла соняшника і ячменю (табл. 1.9)

Таблиця 1.9 – Фізико-механічні показники отриманих ВНФ

Сировина	Ступінь млива, °ШР	Маса 1 м <sup>2</sup> , г	Індекс опору роздиранню, мН м <sup>2</sup> /г	Індекс міцності на розрив, кПа м <sup>2</sup> /г	Питома міцність, кН	Індекс міцності при розтягуванні, Н м/г
Солома пшенична	57,5	67	3,58	4,84	7,95	78,00
Рисова солома	65,5	70	4,89	3,42	6,02	59,00
Жито	56,5	65	3,72	3,81	6,77	66,34
Стебло ячменя	21,0	74	9,09	2,06	4,18	40,97
Стебло бавовни	45,0	75	4,75	2,11	3,79	37,13
Стебло соняшника	56,5	71	3,49	1,99	4,24	41,61

Зростання опору роздиранню спостерігається для паперової маси із соломи пшениці, ячменю, жита та рису, а також стебла соняшнику.

Фізичні властивості паперу пов'язані не тільки з вмістом целюлози, а також співвідношення целюлози до геміцелюлоз. Великий вміст целюлози надає ВНФ міцності, а низьке значення співвідношення целюлози до геміцелюлоз знижує стійкість паперу.

### **1.3 Екстракція відходів олійного виробництва з отриманням фітомеланіну**

В ході дослідження хімічного складу лушпиння соняшника виявлено значну кількість, в межах 1,3 – 2,0 %, фарбуючого пігменту – фітомеланіну [10].

Меланін утворюється в результаті полімеризації фенолу або індольних сполук, які входять до складу рослинної сировини. Саме він може надавати коричневе, темно-коричневе або чорне забарвлення лушпинню соняшника.



Фітомеланін перешкоджає процесу делігніфікації даної сировини [10].

Вченими з Московського університету харчових технологій, а також Казахського аграрного університету було описано спосіб отримання водорозчинних фітомеланінів із соняшникового лушпиння, що є відходом олійного виробництва. Основним етапом отримання меланіну є лужна екстракція, що протікає за температури 120 °C протягом 1 год, в результаті чого отримується побічний продукт у вигляді твердого залишку, а саме суміш високомолекулярних вуглеводів [11].

Запропоноване технічне рішення в даній статті, дозволить підвищити ефективність використання відходів олійного виробництва.

Було визначено, що у лужному середовищі фітомеланін має найбільшу розчинність, тобто зі збільшенням рН середовища збільшується дисоціація іоногенних груп меланінів [11]. При цьому гідрофільні йоногенних групи частинок меланіну орієнтуються назовні, а гідрофобні ділянки всередину частинок. Наявність електричного заряду призводить до значної гідратації і роз'єднання частинок меланінів і підвищенню їх розчинності.

Вихідним субстратом для отримання водорозчинних фітомеланінів було лушпиння, що утворюється в процесі лущення насіння соняшнику, що є основною сировиною в олійних виробництвах.

Лужну екстракцію фітомеланіну проводили з використанням розчинів їдкого натрію різної концентрації. Загальна схема отримання екстракту включала наступні стадії [11]:

1. Приготування суспензії соняшникового лушпиння за гідромодулем 1: 8,5, в якості дисперсного середовища використовуються розчини їдкого натрію, концентрацією від 0,5 до 10%;
2. Витримка суспензії за температури  $(120 \pm 1) ^\circ \text{C}$  протягом 1 год;
3. Відділення екстрагента від нерозчинного осаду;
4. Повторна екстракція за аналогічних умов;
5. Об'єднання отриманих фільтратів, що містять фітомеланін.

Для отримання водорозчинного фітомеланіну екстракти підкислювали розчином соляної кислоти до рН 1 – 2, при цьому спостерігалось утворення творожистого осаду. Осад відокремлювали на центрифугі протягом 10 хв за 7000об/хв, потім розбавляли дистильованою водою у співвідношенні 1: 4, рН отриманого розчину доводили до 7,0 і висушували суспензію за температури  $(105 \pm 1) ^\circ\text{C}$  до вологості не більше 6%.

При дослідженні впливу ступеня подрібнення соняшникового лушпиння на екстракцію меланінів лушпиння подрібнювалося на побутовій кавомолці Bosch, до отримання частинок шириною 1 – 3 мм, довжиною 2 – 5 мм і на роторному ударному млині Retsch SR 200, де були отримані частки, розмір яких не перевищував 100 мкм. Для дослідження були приготовлені суспензії трьох варіантів подрібнення соняшникового лушпиння за гідромодуля 1: 8,5, в якості дисперсного середовища використовували 4% розчин NaOH [11].

Суспензії витримали в автоклаві за температури  $(120 \pm 1) ^\circ\text{C}$  протягом 1 год, потім фільтрували, рН фільтратів доводили до значення 1,0 соляною кислотою, отриманий осад відокремлювали центрифугуванням протягом 15 хв при 7000об/хв.

До осаду додавали 4 частини обсягу дистильованої води і доводили рН до 7,0. Отриману суспензію висушували до залишкової вологості не більше 6%.

Після встановлення ефективного способу розмелювання соняшникового лушпиння необхідно було визначити оптимальну концентрацію екстрагента фітомеланіна. З цією метою були приготовлені суспензії соняшникового лушпиння, подрібненої за допомогою роторного ударного млина Retsch SR200, за гідромодуля 1:8,5. В якості дисперсного середовища використовували розчини їдкого натрію наступних концентрацій (у, %): 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10 [11]. Дані про вихід отриманих водорозчинного фітомеланіну і його адсорбційній здатності представлено в табл. 1.10.

Таблиця 1.10 – Вплив концентрації лугу на вихід і властивості фітомеланіну

Концентрація NaOH, %	Вихід фітомеланіну, %	Адсорбційна здатність, мг митиленової сині/г субстанції	Антиоксидантна активність, %
0,5	0,53	71,35	-
1	1,87	75,61	-
2	9,35	77,25	-
4	26,89	82,71	28,2
6	34,90	75,65	26,4
8	37,09	53,23	18,5
10	72,78	48,38	10,9

Для того, щоб оптимізувати процес делігніфікації лушпиння соняшника доцільно провести варіння в дві стадії – на першій лужна екстракція, яка вилучить значну кількість фітомеланіну, що поліпшить процес просочення варильного розчину у сировину, на другій стадії – безпосередньо лужне варіння.

#### 1.4 Способи утилізації соняшникового лушпиння

Винахід вчених Горлова І. Ф. та Шигаєва (№ 2249363/C1) відноситься до харчової та хіміко-фармацевтичної промисловості, а саме до способів утилізації соняшникового лушпиння.

Лушпиння, як відходи переробки сухого насіння соняшнику на олію, містить в якості основних компонентів клітковину і протеїно-вуглеводний компонент.

У даному патенті описано способи використання лушпиння соняшника в якості палива в мікробіологічній промисловості для отримання меланіновмісного фітосорбента. Лушпиння перероблюється на сорбент, який може бути використаний для очищення водних розчинів від важких металів і органічних забруднень [12].

Для отримання сорбенту лушпиння промивали водою до знебарвлення промивної води, поступово сушили, спочатку за 60 – 65 °С (1 – 2 години), потім за температури 100 – 105 °С до постійної маси, подрібнили і відокремили фракцію 0,5 – 3 мм. В результаті отримали готовий продукт у вигляді порошку сірого кольору з насипною масою 0,20 – 0,35 г/см<sup>3</sup> з вмістом целюлози не менше 25% мас. і протеїно-вуглеводного компонента, що характеризується вмістом азоту по Кьельдалю не менше 0,8% мас. Сорбент при випробуванні показав сорбційну ємність (в статичних умовах) по міді і кадмію до 5 мг/г, по метиленовому синьому до 1 мг/г [12].

Експеримент проводили таким чином:

21 г сухого соняшникового лушпиння в склянці перемішували з 210 г води (співвідношення 1:10), протягом 60 хв, відділяли розчин і повторювали екстракцію декілька раз до безбарвної промивної води. Потім твердий залишок сушили 1 годину за температури 60 – 65 °С, далі за 100 – 105 °С до постійної маси. В результаті отримали 18,8 г фракції (0,5 – 3 мм), у вигляді порошку з насипною масою 0,26 г/см<sup>3</sup>, вмістом клітковини 31,4%, азоту по Кьельдалю 1,0% [12].

Але суттєвим недоліком даного способу є нераціональне використання більшої частини лушпиння, яке вивозиться у відвал, отже забруднює навколишнє середовище, що можна використати для отримання напівфабрикатів.

### **1.5 Отримання меланіну з лушпиння соняшника**

Вченими Грачева Н. В., Желтобрюхов В. Ф., Головачников А. Б. запропоновано технічне рішення з отриманням меланіну з лушпиння

соняшника з високим виходом за рахунок збільшення його доступності з подрібненої сировини.

Технічним результатом запропонованого технічного рішення є підвищення ефективності використання сировини за рахунок збільшення доступності її компонентів і поліпшення умов масообміну, зменшення енерговитрат, поліпшення споживчих якостей продукту, що проявляються в збільшенні тривалості зберігання за рахунок отримання кінцевого продукту у вигляді порошку, підвищення антиоксидантної активності меланінів за рахунок зниження вмісту в продукті супутніх речовин.

Проведення екстракції в 2 стадії дозволили протягом всього процесу підтримувати високу різницю концентрацій і швидкість дифузії, що визначає можливість інтенсифікації процесу і збільшення виходу компонента, що екстрагувався.

Особливістю меланінів різного походження є їх здатність осідати з екстрактів при підкисленні розчинів, наприклад 25% розчином соляної кислоти, з доведенням рН до 1,5 [13]. Осадження меланіну лушпиння соняшника з екстракту додаванням 25% розчину соляної кислоти з доведенням рН до 1,5 дозволяє відокремити його від розчинних в кислоті високомолекулярних сполук і отримати продукт без супутніх речовин, які залишаються в фільтраті. Запропонований спосіб включає наступні операції. Соняшникове лушпиння промивають водою, сушать за температури 90 – 110 °С, подрібнюють до частинок з поперечним розміром не більше 1 мм. Потім подрібнену сировину заливають першою порцією екстрагенту в масовому співвідношенні 1: (4 ÷ 5) і екстрагують протягом 20 хв у вібраційній екстракційній установці, після чого екстракт відокремлюють, а залишок заливають другою порцією екстрагенту в масовому співвідношенні 1: (2 ÷ 3). Екстракт 2-го ступеня також відокремлюють і об'єднують з екстрактом 1-го ступеня. В отриманий екстракт додають при перемішуванні 25% розчин соляної кислоти з доведенням рН до 1,5. Утворився пластинчатий осад меланіну відокремлюють фільтруванням і сушать на повітрі за нормальних

умовах. Отриманий меланін являє собою порошок темно-коричневого кольору, зі слабким деревним запахом.

Експерименти проводилися у вібраційно екстракційній установці з амплітудою коливань 0,5-1 мм і частотою коливань 20 Гц. Вихід антиоксиданту 7,04% до ваги лушпиння, вміст меланіну 2,88% до ваги лушпиння.

До причин, що перешкоджають досягненню заданого технічного результату, відносяться низький вихід продукту, значна тривалість процесу, використання розчинів лугу високої концентрації, що збільшує зольність кінцевого продукту і знижує його якість.

## **2 МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

В якості сировини для досліджень було використано лушпиння насіння соняшника, з метою отримання волокнистих напівфабрикатів. В результаті роботи було проведено такі етапи:

- проведення літературного огляду;
- проведення лужної екстракції оболонки насіння, яке складається із меланіну;
- подальше варіння натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфітним способами;
- визначення вмісту лігніну в зразках;
- розмелювання волокнистих напівфабрикатів;
- виготовлення відливків волокнистих напівфабрикатів та лабораторних зразків паперу;
- визначення фізико-механічних показників одержаних напівфабрикатів та лабораторних зразків паперу.

### **2.1 Методика визначення хімічного складу лушпиння насіння соняшника**

Перший етап роботи полягав у визначенні хімічного складу лушпиння соняшника. Під час проведення експериментальної частини роботи за стандартними методиками було визначено [20]:

- вологість та зольність сировини;
- вміст речовин, які екстрагуються гарячою водою;
- вміст речовин, які екстрагуються розчином луку;
- вміст смол, жирів та восків;
- вміст лігніну в рослинній сировині
- вміст целюлози в рослинній сировині.

Лушпиння соняшника не потребувало попереднього подрібнення. Для кожного досліджу використовували по дві проби, для більшої точності

експериментів.

Визначення вологості рослинної сировини та вміст мінеральних речовин здійснювалося гравіметричним способом.

Для визначення вмісту води у сировині у бюкс зважували близько 2 г повітряно-сухого лушпиння, які поміщали у сушильну шафу, де витримували за температури 100...105 °C спочатку протягом 2 годин. Після чого бюкс переносили у ексікатор для охолодження впродовж 20 хв. Висушену сировину зважували на аналітичних вагах. Сушіння лушпиння проводили до постійної ваги. За різницею маси визначали вміст води та  $K_{\text{сух}}$  за стандартною методикою [20].

Визначення золи вводили за стандартною методикою [20]. А саме, вміст мінеральних речовин визначали методом спалювання лушпиння та прокалювання в муфельній печі. Близько 2 г повітряно-сухої сировини поміщали в керамічний тигель, спалювали на газовому пальнику. Після припинення виділення диму тигель влаштовували у муфельну піч для прокалювання при 800 °C протягом 1 години. Після чого тигель охолоджували впродовж 30 – 40 хв і зважували. Також, як і у випадку визначення води в сировині, за різницею маси визначали вміст золи.

Далі визначали вміст речовин, які екстрагуються гарячою водою. До них належать крохмаль, пектини, неорганічні солі, деякі низькомолекулярні полісахариди, циклічні спирти, барвники, таніди та ін. Метод визначення таких речовин ґрунтується на екстракції рослинної сировини дистильованою водою під час кипіння. Під час проведення дослідження приблизно 2 г подрібненої сировини поміщали в суху конічну колбу об'ємом 250 см<sup>3</sup>, заливали 100 см<sup>3</sup> дистильованої води і нагрівали на киплячій водяній бані протягом 3 год. Після цього вміст колби відфільтровували через врівноважені аналітичні фільтри та промивали гарячою водою до знебарвлення фільтрату. Фільтри висушували в сушильній шафі за температури 105 °C. Розрахунки проводили за стандартною методикою [20].

В рослинній сировині, крім крохмалю, пектинів барвників і танідів,



міститься частина геміцелюлози та низькомолекулярні фракції целюлози, що також належать до екстрактивних речовин. Для їх визначення проводили екстракцію досліджувано сировини 1 %-вим розчином NaOH. Це дозволяє визначити ступінь мікробіологічної деструкції рослинної сировини, а також видалити поліфенольні кислоти та кіно-речовини. Для проведення дослідів наважку повітряно-сухої сировини (близько 2 г) поміщали в конічну колбу об'ємом 250 см<sup>3</sup>, обробляли 100 см<sup>3</sup> розчином гідроксиду натрію концентрацією 10 г/дм<sup>3</sup>. Колбу з'єднували зі зворотним холодильником та нагрівали на водяній бані протягом 1 год. Після закінчення екстракції, вміст колби відфільтровували, промивали залишок гарячою водою та обробляли його 50 см<sup>3</sup> 10 %-вою оцтовою кислотою, а потім остаточно промивали гарячою водою. Фільтри із залишком висушували спочатку на повітрі, а потім в сушильній шафі за температури 105 °С. Розрахунки проводили за стандартною методикою [20].

Для визначення вмісту смол, жирів та восків у лущинні соняшника користувалися стандартною методикою для визначення речовин, що екстрагуються спирто-бензольною сумішшю [20]. В якості розчинника використовували суміш бензолу та етилового спирту у співвідношенні 1 : 1. Наважку близько 1 г сировини завертали в патрон, що виготовлений із фільтрувального паперу. Патрон перев'язували ниткою, занурювали в колбу з розчинником, витягнувши нитку через холодильник. Далі проводили нагрівання колби на водяній бані протягом 1 год. Після цього патрон витягували із рідини та закріплювали його трохи вище рідини в колбі, продовжуючи нагрівання протягом 15 хв. Після закінчення дослідів, колбу охолоджували та висушували. За стандартною методикою визначали вміст СЖВ [20], а патрон з сировиною використовували для подальшого визначення вмісту лігніну в сировині.

Кількість лігніну в досліджуваній сировині визначали згідно з ГОСТ 11960 [21]. Для цього брали наважку приблизно 1 г попередньо проекстрагованої та подрібненої сировини, поміщали її в хімічний стакан,

додавали 15 см<sup>3</sup> суміші сірчаної та ортофосфатної кислот (7 : 1). Стакан поміщали в термостат на 45 хв за температури  $35 \pm 0,5$  °С. Після закінчення термостатування вміст стакану переносили в колбу на 1000 см<sup>3</sup>, додавали 400 см<sup>3</sup> дистильованої води та кип'ятили протягом 15 хв. Після закінчення кип'ятіння вміст колби відфільтровували на попередньо врівноважених фільтрах та промивали гарячою дистильованою водою до нейтральної реакції.

Наступним кроком було визначення вмісту целюлози в лушпинні соняшника. Визначення ґрунтується на переводі у розчинений стан лігніну, СЖВ, значної частини геміцелюлози і мінеральних речовин при дії на сировину спиртового розчину азотної кислоти. Дослідження проводили за стандартною методикою [20] наступним чином. У конічну колбу ємністю 250 см<sup>3</sup> помістили наважку повітряно-сухої подрібненої сировини 0,6...1 г, додали 15 см<sup>3</sup> суміші, яка складається з 5 см<sup>3</sup> концентрованої HNO<sub>3</sub> та 10 см<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, далі проводили кип'ятіння на водяній бані протягом 1 год. Після цього розчин збирали в окрему колбу, а сировину заливали новою порцією свіжого спиртового розчину кислоти та знову нагрівали протягом 1 год. Це повторювали 3...4 рази, поки сировина не набула майже білого кольору. Далі через врівноважені фільтри відфільтровували рідину від перших обробок та саму целюлозу, промивали чистою сумішшю спирту та кислоти, а після цього обробляли гарячою водою до нейтральної реакції. Фільтр із целюлозним залишком висушували на повітрі, а потім в сушильній шафі за температури 105 °С. Розрахунки проводили за стандартною методикою [20].

## **2.2 Методика проведення лужної екстракції лушпиння насіння соняшника**

Лушпиння соняшника містить значну частину барвника, а саме фітомеланіну, який і надає лушпинню чорного кольору та належить до екстрактивних речовин. Для екстракції цих речовин досліджувану сировину обробляли 4 %-вим розчином NaOH.

Процес екстракції лушпиння соняшника проводили з використанням

завчасно приготованого розчину 4%-го лугу, за режимом, який було описано у літературному огляді [11], за таких умов: обробка 4% розчином NaOH протягом 60 хв за температури 120 °С, ГМ становив 5:1.

Екстракція проводилася в кислототривких автоклавах, занурених у гліцеринову баню за температури 120 °С.

Для порівняння один із зразків одразу після екстракції віджимали від екстракту і знову завантажували в автоклав для проведення подальшого варіння. Варіння проводили натронним способом з витратами активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини, з підйомом температури від 80 °С до 130 °С та безпосередньо варінням за кінцевої температури ще протягом 30 хв.

Другий зразок одразу після екстракції віджимали, переносили на сито з сіткою № 40 та промивали проточною водою від відпрацьованого екстракту. Промиту масу віджимали, визначали  $K_{\text{сух}}$ , вихід целюлози від маси абс. сух. сировини, а також вміст залишкового лігніну.

Спираючись на результати першої екстракції проведено лужну екстракцію ще чотирьох зразків з подальшим натронним варінням із зміною таких параметрів, як кінцева температура варіння та витрати активного лугу. Методика проведення якого наведена у наступному розділі.

### **2.3 Методика проведення варіння натронним способом та аналіз відпрацьованих щолоків**

Наступний етап роботи полягав у підготовці повітряно-сухої сировини до варіння, а саме у визначенні коефіцієнта сухості ( $K_{\text{сух}}$ ), приготуванні варильного розчину певної концентрації та варінні натронним способом за різної тривалості обробки з попереднім просоченням [22].

Натронне варіння проводили з трьома різними умовами.

**1 варіння.** Приготування варильного розчину. Варильний розчин готували з використанням розчину NaOH з концентрацією 48,56 % з витратами активного лугу 10 % від маси абсолютно-сухої сировини. Гідромодуль варіння

становив 5:1. Приготований розчин було досліджено на вміст загального та активного лугу та виміряно значення рН за стандартною методикою [22].

Проведення варіння. Процес делігніфікації лушпиння соняшника проводили з використанням завчасно приготованого розчину для натронного варіння з витратами активного лугу 10 % від маси абсолютно-сухої сировини (абс. сух. сировини). Варіння проводили за режимами, які раніше були відпрацьовані на кафедрі Е та ТРП [22].

Процес делігніфікації проводили за однакової кінцевої температури та однакової тривалості просочення, але з різною тривалістю варіння за кінцевої температури.

Просочення сировини відбувалося впродовж 30 хв з плавним підйомом до кінцевої температури з 80 °С до 130 °С. Варіння за кінцевої температури тривало 15, 30, 60, 90 та 120 хв. На рис. 2.1 наведено режим варіння сировини.

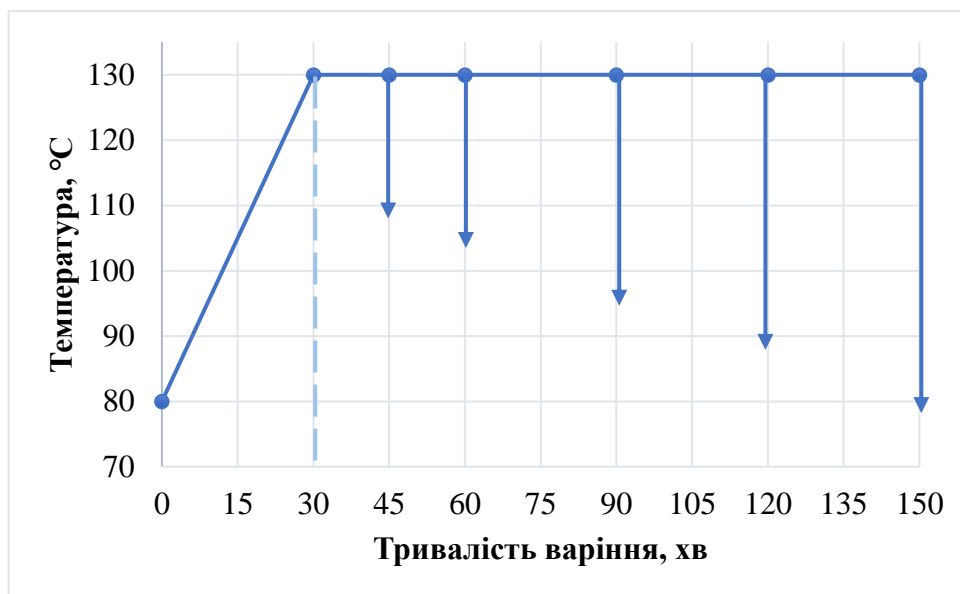


Рисунок 2.1 – Режим варіння натронним способом за кінцевої температури 130 °С з попереднім просочення тривалістю 30 хв.

Варіння в лабораторних умовах проводилося в кислототривких автоклавах зі сталі об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>, які занурювалися у гліцеринову баню, заздалегідь нагріту до 80 °С. В автоклави завантажували подрібнену та

зважену на технічних вагах сировину 40 г абс. сух. сировини з урахуванням  $K_{\text{сух}}$ .

Для запобігання спливанню сировини, в автоклави поміщали спеціальні грузи, далі заливали варильний розчин та герметично закривали кришку. Перед установкою кришки було очищено свинцеву прокладку від сторонніх залишків та підготовано гумову прокладку для кращої герметизації.

Варіння відбувалося за однакової кінцевої температури з використанням варильного розчину однієї концентрації, та однакових витрат активного лугу, але за різної тривалості варіння за кінцевої температури.

Делігніфікація лушпиння соняшника здійснювалася за умов досягнення температури гліцеринової бані 80 °С, в яку занурювали автоклави. Спочатку відбувалося просочення сировини натронним варильним розчином з витратами активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини протягом 30 хв з плавним підйомом температури до 130 °С. Варіння за кінцевої температури тривало 15, 30, 60, 90 та 120 хв.

Після закінчення варіння автоклави виймали з гліцеринової бані та охолоджували проточною водою, потім розкручували, відокремлювали відпрацьований щолок від твердого залишку та проводили подальший аналіз. Твердий залишок переносили на сито з сіткою № 40 та промивали проточною водою від відпрацьованого щолоку. Промиту масу віджимали, зважували на технічних терезах, подрібнювали та відбирали середню пробу для визначення  $K_{\text{сух}}$  повітряно-сухої целюлози, потім поміщали у поліетиленовий пакет та визначали вихід целюлози від маси абс. сух. сировини. Визначення виходу целюлози від маси абсолютно-сухої сировини проводили за стандартною методикою [22].

**2 варіння.** Підготовка сировини: процесу делігніфікації піддавали сировину після лужної екстракції, яку проводили із використанням 4 % розчину NaOH із тривалістю обробки 60 хв за температури 120 °С. Одразу після екстракції непромита маса завантажувалась у автоклав для подальшого варіння.

Приготування варильного розчину. Варильний розчин готували аналогічно попередньому варінню. Приготований розчин було досліджено на вміст загального та активного лугу та виміряно значення рН за стандартною методикою [22].

Проведення варіння. Делігніфікацію лушпиння соняшника проводили з використанням завчасно приготованого розчину для натронного варіння з витратами активного лугу 10 % від маси абсолютно-сухої сировини (а.с.с.). На рис. 2.2 наведено режим варіння.

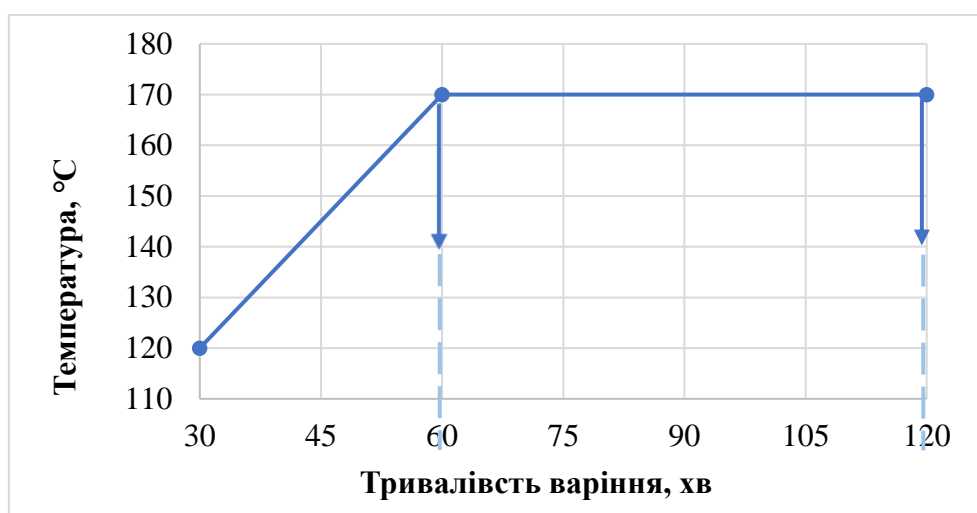


Рисунок 2.2 – Режим варіння натронним способом за кінцевої температури 170 °C з попереднім просочення тривалістю 30 хв при 120 °C

Варіння проводили за однакової кінцевої температури, яка становила 170 °C, однакової тривалості просочення – 30 хв, тривалість варіння за кінцевої температури становила 60 і 120 хв.

Після закінчення лужної екстракції автоклави охолоджували до кімнатної температури. Після охолодження їх розкручували, зливали відпрацьований розчин у ємність для подальшого аналізу. Твердий залишок віджимали та переносили назад в автоклав, який наповнювали варильним розчином, з витратами активного лугу 10 % від а.с.с. Герметично закриті автоклави знову занурювали в гліцеринову баню за температури 120 °C, яка плавно підіймалася до кінцевої температури варіння, а саме 170 °C.

По закінченню 60 і 120 хв варіння автоклави виймали і охолоджували. Твердий залишок відокремлювали від відпрацьованого щолоку, який збирали для подальшого аналізу. Волокнисту масу переносили на сито з сіткою № 40 та промивали проточною водою. Після чого віджимали, зважували на технічних терезах. Відбирали середню пробу для визначення  $K_{\text{сух}}$  повітряно-сухої сировини, а залишок переносили у поліетиленовий пакет.

**3 варіння.** Підготовка сировини та варіння здійснювалось так само, як у попередньому випадку, тобто одразу після екстракції маса піддавалася натронному варінню за кінцевої температури 170 °С впродовж 60 і 120 хв. Однак в цьому випадку варильний розчин готували з використанням розчину NaOH з витратами активного лугу 18 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  від маси абсолютно-сухої сировини.

Наступним етапом роботи передбачено проведення аналізу відпрацьованих щолоків, які є рідким залишком після натронного варіння лушпиння соняшника. Визначали загальну титровану лужність щолоків, залишковий вміст активного лугу та вимірювали значення рН за стандартною методикою [23].

## **2.4 Методика проведення варіння натронно-содовим способом та аналіз відпрацьованих щолоків**

**Приготування варильного розчину.** Варильний розчин готували з використанням розчину NaOH з концентрацією 48,56 % та розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  з концентрацією 87,45 % у співвідношенні 70:30 з витратами активного лугу 10 % від маси абсолютно-сухої сировини. Гідромодуль варіння становив 5:1. Приготований розчин було досліджено на вміст загального та активного лугу та виміряно значення рН за стандартною методикою [24].

**Проведення варіння.** Процес делігніфікації лушпиння соняшника проводився з використанням завчасно приготованого розчину для натронно-содового варіння з витратами активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини. Варіння проводили за режимами, які раніше були відпрацьовані на кафедрі Е

та ТРП [24].

Процес делігніфікації сировини проводили за режимом натронного варіння.

**Аналіз відпрацьованих щолоків.** Було визначено загальну титровану лужність щолоків, залишковий вміст активного лугу та виміряно значення рН за стандартною методикою [23].

## **2.4 Методика проведення варіння нейтрально-сульфітним способом та аналіз відпрацьованих щолоків**

**Приготування варильного розчину.** Варильний розчин готували з використанням концентрованого розчину NaOH (48,56 %) та солі Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Гідроксид натрію додавали до розчину в якості буфера, щоб підтримувати співвідношення NaOH : Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – 1:4 з концентрацією 4,5 % із вмістом загального SO<sub>2</sub> 26 г/дм<sup>3</sup>. Гідромодуль варіння становив 5:1. Приготований розчин було досліджено на вміст загального SO<sub>2</sub> [25] та виміряно значення рН за стандартною методикою [23].

**Проведення варіння.** Процес делігніфікації лушпиння соняшника проводили з використанням завчасно приготованого розчину для нейтрально-сульфітного варіння із вмістом активного SO<sub>2</sub> 26 г/дм<sup>3</sup>. Варіння проводили за режимами, які раніше були відпрацьовані на кафедрі Е та ТРП [24].

Процес делігніфікації сировини проводився за режимом натронного та натронно-содового варіння.

**Аналіз відпрацьованих щолоків.** У відпрацьованих щолоках було визначено залишковий вміст SO<sub>2</sub> [25] та вимірюванні значення рН за стандартною методикою [23].

## **2.5 Методика розмелювання волокнистих напівфабрикатів та виготовлення відливків**

Наступний етап передбачав проведення та контроль процесу розмелювання волокнистих напівфабрикатів у центробіжно-розмелювальному апараті (ЦРА) до ступеня млива 60 °ШР для отримання



лабораторних зразків волокнистих напівфабрикатів і 40 °ШР для отримання зразків паперу за стандартною методикою [26]. Визначення ступеня млива під час розмелювання проводилося на приладі СР-2 типу Шоппера-Ріглера відповідно до методики [26].

П'ятий етап роботи полягав у виготовленні відливків із попередньо розмелених волокнистих напівфабрикатів на листовідливному апараті (ЛА-1) масою 75 г/м<sup>2</sup> і 80 г/м<sup>2</sup> з подальшим визначенням їх фізико-механічних показників за стандартною методикою [26].

## **2.6 Методика визначення фізико-механічних показників одержаних волокнистих напівфабрикатів**

Наступний етап наукової роботи передбачав визначення фізико-механічних показників отриманих волокнистих напівфабрикатів, яке проводили в лабораторії кафедри Е та ТРП. Всі лабораторні зразки піддавали кондиціонуванню. Оскільки їх властивості в значній мірі залежать від вологості навколишнього повітря, тому всі випробування проводили у спеціальних умовах: відносна вологість повітря  $65 \pm 2 \%$ , температура  $20 \pm 5 ^\circ\text{C}$  відповідно до стандарту [27].

Для одержаних волокнистих напівфабрикатів визначали наступні фізико-механічні показники згідно зі стандартною методикою:

- розривну довжину, м;
- опір продавлюванню, кПа;
- опір роздиранню, кН;
- міцність на злом під час багаторазових перегинів, к.п.п.

## **2.7 Дослідження фізико-механічних показників лабораторних зразків паперу, отриманих із волокнистих напівфабрикатів лушпиння соняшника**

Наступний етап роботи полягав у пошуку ефективного використання отриманих волокнистих напівфабрикатів з лушпиння соняшника натронним,

натронно-содовим та нейтрально-сульфітним способами варіння у виробництві паперу та картону.

Виготовляли обгортковий папір, папір для упаковки текстильних матеріалів та папір для обкладинок зошитів масою 1 м<sup>2</sup> 85 г.

Досліджувана сировина є мало вивченою, в тому числі і на кафедрі Е та ТРП. Тому після отримання волокнистих напівфабрикатів та виготовлення лабораторних зразків для визначення їх показників міцності, проведено аналіз результатів та прийнято рішення про виготовлення з них паперу та картону.

Виготовляли лабораторні зразки паперу із волокнистих напівфабрикатів зі 100 %-го лушпиння соняшника.

Отримані волокнисті напівфабрикати після натронного, натронно-содового та нейтрально-сульфітних способів варіння піддавали розмелюванню в ЦРА до ступеня млива 45...60 °ШР з метою одержання дослідження використання отриманого волокнистого напівфабрикату в якості паперу.

Також отримані волокнисті напівфабрикати після нейтрально-сульфітного варіння піддавали розмелюванню у ЦРА до ступеня млива 40...50 °ШР з метою виготовлення картону для споживчої упаковки відповідно до стандарту [31].

## **2.8 Методика аналізу варильного розчину та відпрацьованих щолоків**

Варильний та відпрацьований розчини після натронного та натронно-содового способів варіння аналізували на вміст загального та активного лугу, а також вимірювали значення рН розчинів. Аналіз проводили за методикою визначення вільного NaOH [22].

Значення рН розчинів вимірювали на лабораторному рН-метрі за стандартною методикою [23].

### 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 3.1 Одержання волокнистих напівфабрикатів із лушпиння насіння соняшника різними способами варіння

Оскільки у всьому світі, і в Україні також, стрімко розвивається целюлозно-паперова промисловість виникає задача щодо забезпечення її сировиною. Для комплексного використання сільськогосподарських культур, а також для забезпечення збереження лісових ресурсів можливим є використання в якості сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів лушпиння соняшника, оскільки ця сировина є достатньо целюлозовмісною, про що свідчить хімічний склад сировини (рис. 3.1). Тому метою подальших досліджень є вивчення здатності до делігніфікації даної сировини.

Як видно з діаграми 3.1 хімічного складу лушпиння соняшника та з літературних даних [2], дана сировина містить велику кількість вуглеводної частини – 60...70 %, з яких целюлози близько 35 %, ГЦ близько 35 %. Необхідно зауважити високий вміст у лушпинні лігніну – 24,8 .... 29,6 %. До того ж, лушпиння насіння соняшника містить приблизно стільки ж лігніну, як і листяні або хвойні породи деревини. Проте вміст золи є дещо вищим – 1,7 ... 2,9 % порівняно з 0,5 ... 1,5 % для листяної сировини, але дещо нижчим у порівнянні із соломою злакових.

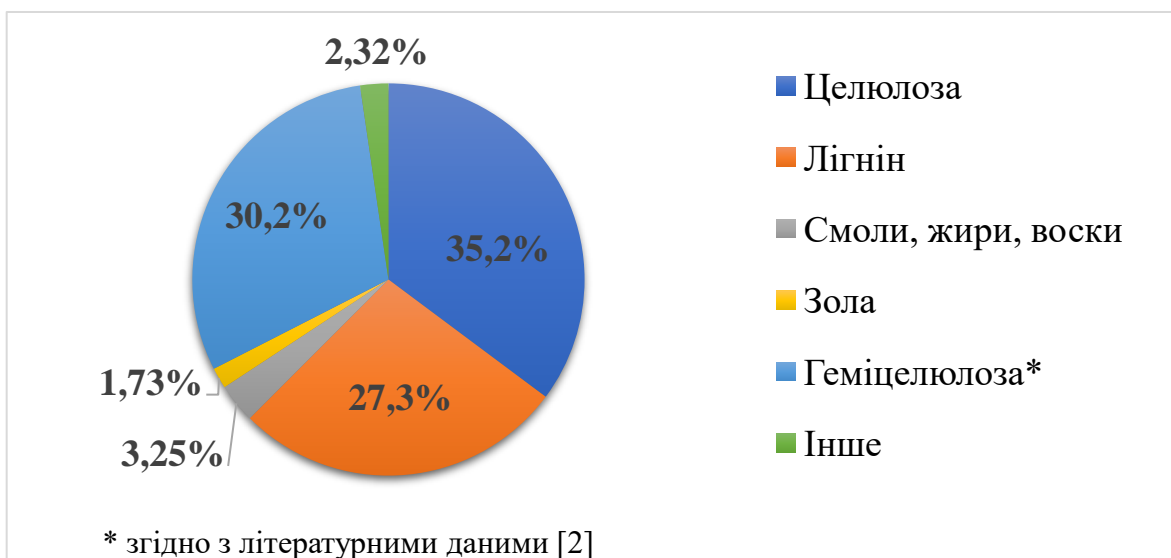


Рисунок 3.1 – Хімічний склад лушпиння насіння соняшника

Особливо необхідно звернути увагу на кількість екстрактивних речовин, у вигляді СЖВ. Саме їх високий вміст у вихідній сировині (3,25 %) вимагає певних технологічних параметрів для якісної делігніфікації сировини. СЖВ являють собою суміш вищих карбонових кислот із загальною формулою  $C_{19}H_{29}COOH$ , а також містять гліцерин, органічні кислоти та велику частку восків. Склад та кількість цих компонентів може впливати на швидкість та ступінь делігніфікації.

Оскільки ця сировина є достатньо целюлозовмісною, тому її піддавали хімічному переробленню з метою отримання волокнистих напівфабрикатів лужними способами. Волокнисті напівфабрикати із лущиння насіння соняшника було отримано натронним, натронно-содовим та нейтрально-сульфідним способами варіння.

Технологічний режим для кожного способу був однаковим – сировину піддавали просоченню протягом 30 хв з підйомом температури від 80 до 130 °С, далі проводилася делігніфікація лущиння насіння соняшника за кінцевої температури протягом 15, 30, 60, 90 та 120 хв.

Отримані якісні показники ВНФ наведено в додатку А (табл. 1)

На рис. 3.2 наведено вихід волокнистих напівфабрикатів, отриманих різними способами обробки лущиння соняшника. Як видно з графіка, вихід ВНФ за різних способів варіння знижується зі збільшенням тривалості обробки.

За натронного варіння вихід ВНФ є найменшим та знаходиться в межах 48,5...69,9 % від вихідної сировини. Такі волокнисті напівфабрикати можна віднести до целюлози високого виходу та напівцелюлози.

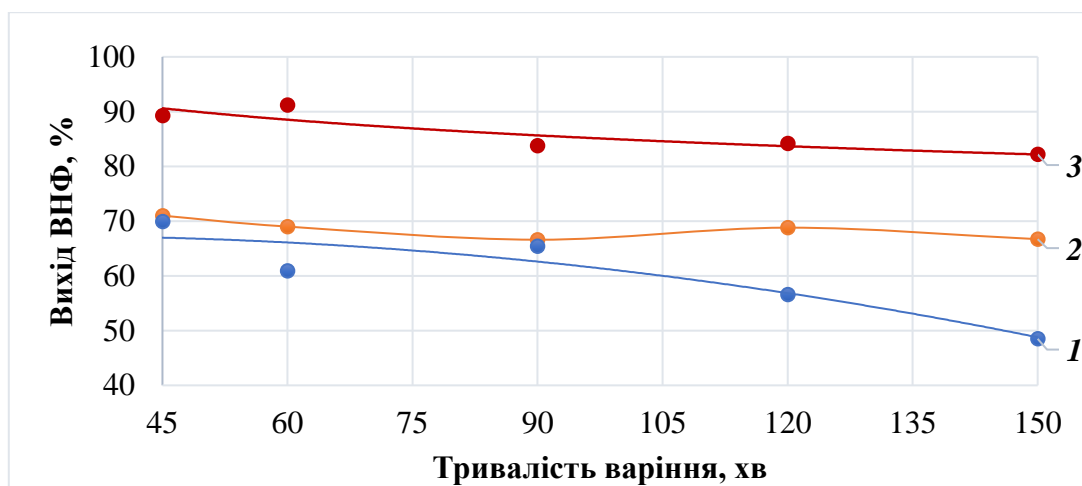


Рисунок 3.2 – Залежність виходу волокнистих напівфабрикатів, отриманих із лущиння від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб обробки

Як видно з рис. 3.2 вихід волокнистого напівфабрикату після натронного варіння поступово знижується з підвищенням тривалості до 120 хв на 5...9 %, це можна пояснити тим, що смоли, жири та воски краще розчиняються у лужному середовищі, що сприяє кращому просоченню сировини, а отже у розчин переходить все більша частка екстрактивних речовин та низькомолекулярних фракцій геміцелюлози та лігніну.

За натронно-содового варіння вихід волокнистих напівфабрикатів знаходиться в межах 66,7...71,0 % від вихідного лущиння. Тому такі ВНФ можна класифікувати як напівцелюлозу. Отриманий матеріал майже не піддається делігніфікації, а також вихід не суттєво зменшувався впродовж варіння. Вихід знижується за рахунок того, що у відпрацьований щолок переходить лише екстрактивна частина сировини.

З результатів нейтрально-сульфітного варіння видно, що отримані ВНФ можна віднести до напівцелюлози, оскільки вихід знаходиться в межах 81,2...91,2 % від вихідної сировини. Делігніфікація майже не відбулася, а вихід зменшувався всього на 2...7 %, що свідчить про те, що за таких умов не відбувається взаємодія варильного розчину з компонентами сировини, тобто його просочення.

Порівнюючи вихід волокнистих напівфабрикатів за однакової тривалості, але різними способами, видно, що вихід натронно-содових ВНФ вищий на 9...15 %, ніж натронних, а нейтрально-сульфітних – на 19,3...30,4 %.

Відомо, що ефективність різних способів можна порівнювати за однакового ступеня делігніфікації, тому у отриманих ВНФ визначали вміст залишкового лігніну.

На рис. 3.3 наведено вміст залишкового лігніну в отриманих волокнистих напівфабрикатах після варіння лушпиння різними способами та за різної тривалості обробки сировини за кінцевої температури 130 °С.

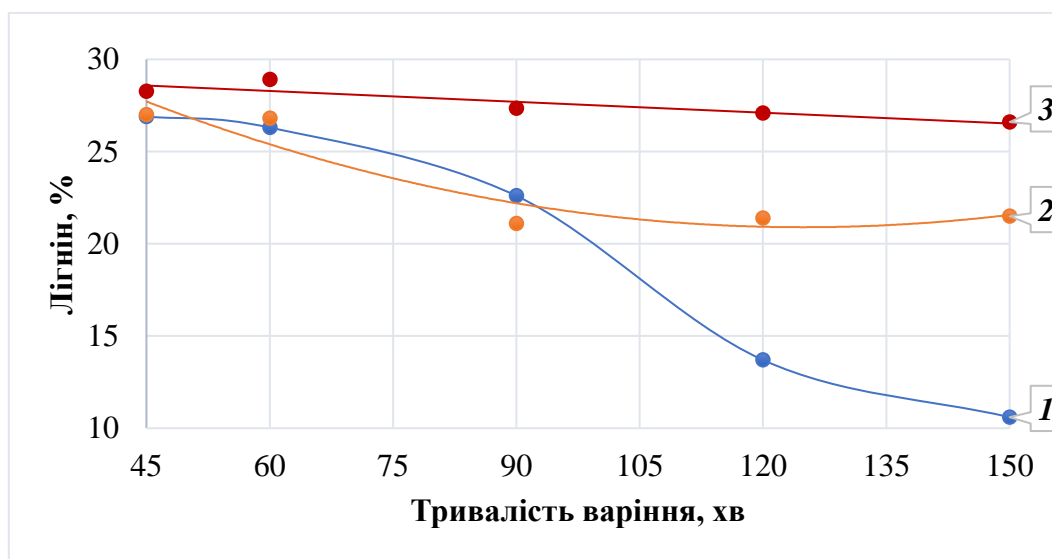


Рисунок 3.3 – Порівняння вмісту залишкового лігніну в ВНФ за різних способів та тривалостей варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб обробки

Як видно із закономірностей на рис. 3.3, під час проведення натронного варіння, делігніфікація сировини відбувається найкраще, та зменшується з підвищенням тривалості обробки тільки починаючи з 90 хв варіння. З подовженням варіння до 150 хв вміст лігніну зменшується на 3...9 % і досягає вмісту біля 10%, що призводить до зниження його більше ніж на 50% від вихідного.

Після проведення делігніфікації натронним способом тривалістю обробки за кінцевої температури 150 хв, вміст лігніну в отриманому напівфабрикаті склав 10,6 %, що підтверджує приналежність даного ВНФ до целюлози високого виходу.

Після проведення натронно-содового варіння делігніфікація лушпиння соняшника відбулася всього на 5...6 %, порівняно з вихідною сировиною. За нейтрально-сульфітного варіння делігніфікація лігніну практично не відбулася.

Можна зробити висновок про те, що перед застосуванням даних способів обробки лушпиння соняшника, необхідно провести попередню його обробку для видалення специфічних парафінових речовин, які захищають волокнисту частину сировини від просочування варильним розчином.

З рис.№ 3.3 також видно, що вміст лігніну суттєво знижується за 120 хв варіння. При чому за натронного варіння він на 3,7...6,9 % нижчий, ніж за натронно-содової обробки, та на 13,4...18 % менший, ніж за нейтрально-сульфітного способу. Це можна пояснити тим, що збільшення лужності середовища сприяє видаленню СЖВ, а отже кращому розчиненню захисної плівки, яка вкриває внутрішню сторону лушпиння.

На рис. 3.4 показано залежність зольності одержаних волокнистих напівфабрикатів від різних способів та тривалості варіння лушпиння соняшника.

З рис. 3.4 видно, що в ході делігніфікації сировини натронно-содовим способом зольність лушпиння соняшника залишається незмінною (в межах похибки експерименту). Після проведення натронного варіння зольність дещо зменшується з 1,34 % проти 1,73 % у вихідній сировині, що можна пояснити впливом лужного середовища на розчинення мінеральної частини.

Волокнисті напівфабрикати, отримані натронним способом варіння, містять на 0,1...0,25 % менше золи, ніж натронно-содові ВНФ.

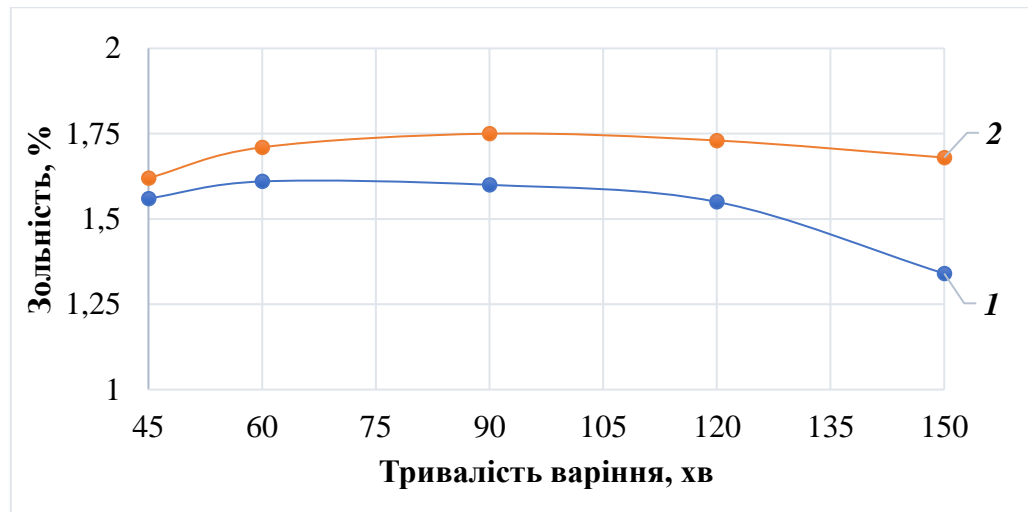


Рисунок 3.4 – Залежність зольності волокнистих напівфабрикатів від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб

З метою визначення використання отриманих напівфабрикатів, щодо їх якості, було досліджено основні показники міцності. На рис. 3.5 порівнюються значення показників розривної довжини за різних способів та тривалостей варіння.

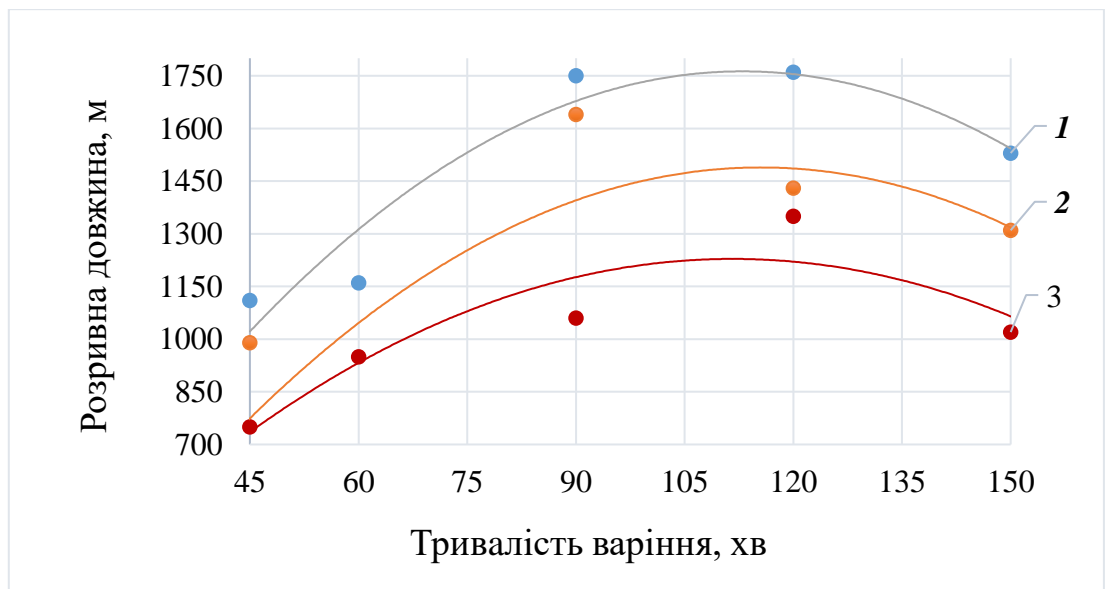


Рисунок 3.5 – Залежність значень розривної довжини ВНФ від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб



З рис. 3.5 видно, що показники розривної довжини ВНФ, отриманих у ході варіння сировини спочатку підвищуються до тривалості 90 хв, а далі залишаються приблизно на однаковому рівні. Отже, оптимальною тривалістю варіння для соняшникового лущиння є 90 хв. Також, з графіка видно, що за натронно способу обробки показник розривної довжини ВНФ – 1110...1640 м – є дещо вищим, ніж за натронно-содове варіння (1060...1430 м) близько на 4,5...12,8 % і близько на 30 % вищі за показники нейтрально-сульфітного способу.

Найвищі показники розривної довжини для натронного способу варіння спостерігаються за тривалістю 90 і 120 хв, подальше значення розривної довжини дещо знижується.

Порівнюючи значення залишкового лігніну з показниками розривної довжини впливає закономірність, за якої чим менший вміст лігніну у волокнистого напівфабрикату, вищі показники розривної довжини [32].

Залежність показників опору роздиранню, отриманих волокнистих напівфабрикатів наведено на рис. 3.6.

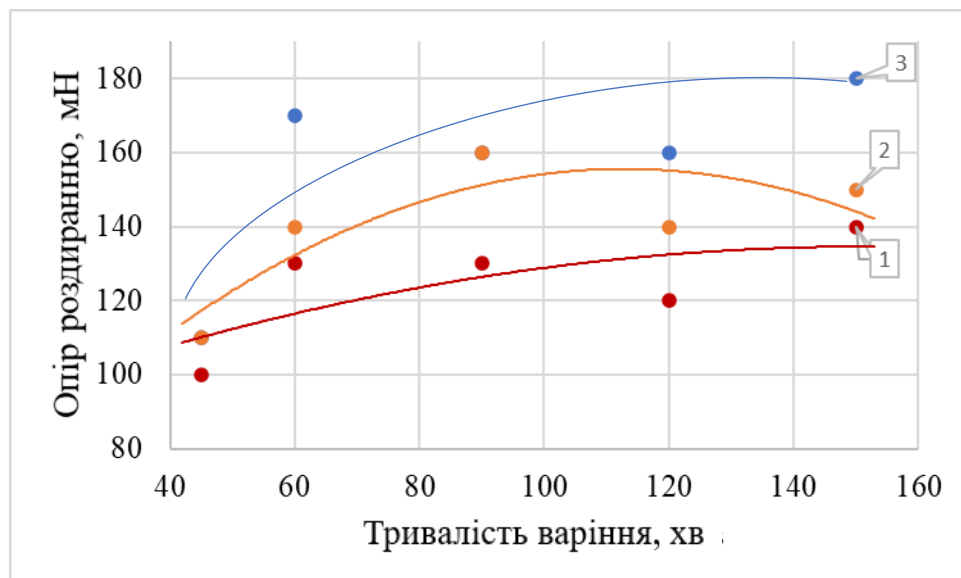


Рисунок 3.6 – Залежність показників опору роздирання ВНФ від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб

Із залежності видно, що опір роздиранню збільшується з підвищенням тривалості варіння до 90 хв для натронного і натронно-содового способу варіння. Показник знаходиться в межах 110 ... 170 мН за натронного варіння. З продовженням часу обробки лушпиння на кожні 15 хв опір роздиранню ВНФ збільшується на 30 ... 40 мН, тобто на 23...23,5 %, а після досягнення 90 хв залишається на одному рівні. Зі збільшенням тривалості натронно-содового варіння до 90 хв опір роздиранню отриманих зразків підвищується з 110 до 160 мН, тобто на 31,25 %, а далі також залишається на одному рівні. Для нейтрально-сульфітного варіння показник опору роздирання знаходиться на одному рівні і становить 160 мН, незалежно від тривалості варіння.

З графіка можна зробити висновок, що опір роздиранню для всіх способів варіння майже однаковий. Це може свідчити про те, що отриманий папір із лушпиння соняшника утворює щільну структуру з досить коротковолокнистої маси.

Опір роздиранню характеризується силою, що викликає у отриманого надріз кромки та подальшого його розриву. Щільний папір із замкнутою структурою поверхні характеризується вищим показником розривної довжини, але нижчим показником опору роздиранню.

Пухкий папір, що характеризується невисоким показником розривної довжини, виявляє більш високий опір роздирання, ніж щільний і міцний на розрив папір із зімкнутою структурою поверхні. Наприклад, фільтровальний папір має в порівнянні з паперовою калькою більш високий показник опору роздирання. Це, мабуть, пояснюється тим, що на більшість показників механічної міцності паперу істотно впливають сили зв'язку між волокнами, які мають суттєвий вплив і на розривне зусилля, тоді як опір роздиранню залежить від сил зв'язку між волокнами в меншій кількості.

В літературі [34] пропонується підвищити пористість паперу (наприклад, застосуванням в композиціях мінеральних наповнювачів), що дозволить збільшити опір роздирання, але із одночасним зменшенням опору на розрив.

На рис. 3.7 зображений графік залежності виходу після проведення

делігніфікації натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфітним способами від вмісту лігніну. З якого впливає залежність, згідно якої із збільшенням загального виходу волокнистого напівфарбрикату – збільшується вміст залишкового лігніну. Тобто можна стверджувати, що чим більший вихід, тим в меншій мірі відбулася делігніфікація.

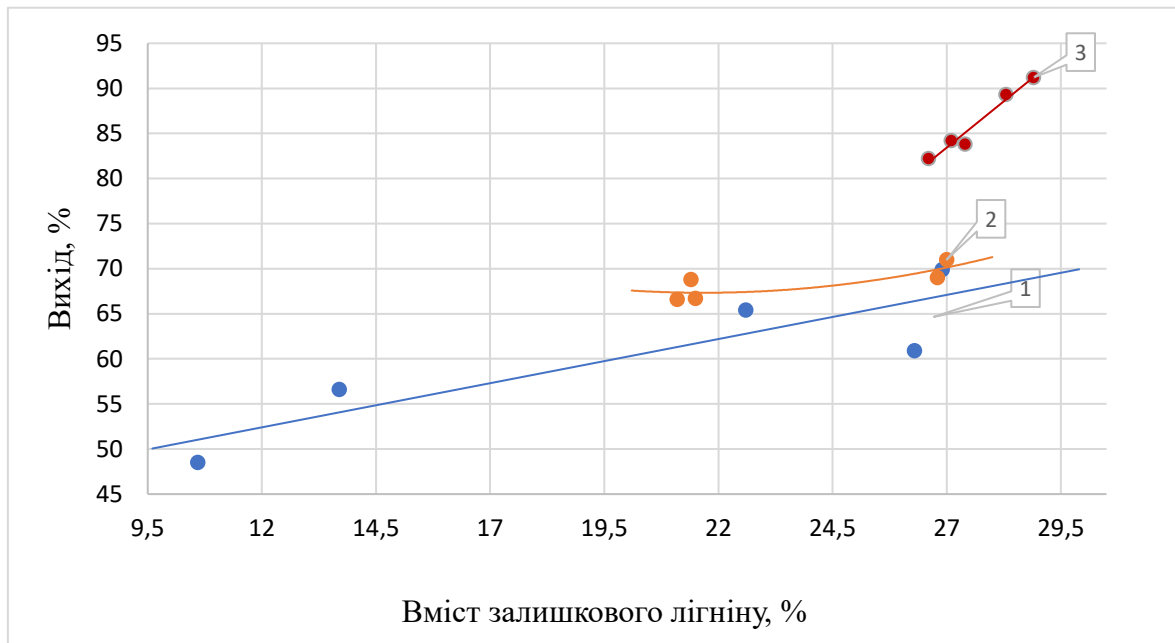


Рис. 3.7 – Залежність виходу і вмісту залишкового лігніну в отриманному ВНФ: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб

З графіка випливає, що делігніфікація натронним способом проходить найефективніше, в порівнянні з натронно-содовим і нейтрально-сульфітним, про що свідчить найменший вміст лігніну (10 – 14 %). Це дає підстави на подальше дослідження саме натронного способу.

### 3.2 Аналіз відпрацьованих щолоків після проведення делігніфікації

В ході досліджень проведено аналіз вихідного натронного, натронно-содового та нейтрально-сульфітного варильних розчинів та відпрацьованих щолоків отриманих в результаті варіння.

Під час аналізу щолоків визначено їх значення рН, загальну та активну

лужність в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  (для натронного та натронно-содового способів), а також встановлено концентрацію  $\text{SO}_2$  для нейтрально-сульфітних щолоків до та після варіння. Метою аналізу було дослідження щолоків після варіння, для визначення способів їх регенерації за-для зменшення витрат хімічних реагентів на процес варіння. Визначення проводили для щолоків, отриманих у ході варіння за кінцевої температури – 130 °С.

Отримані значення щолоків до та після варіння лушпиння соняшника наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Характеристика вихідних варильних розчинів та відпрацьованих щолоків за різних способів варіння лушпиння соняшника

Показник	Натронний спосіб					
	1	2	3	4	5	6
Тривалість делігніфікації, хв	Вихідний розчин	45	60	90	120	150
pH	12,31	12,31	12,03	12,0	11,49	9,35
Загальна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. $\text{Na}_2\text{O}$	22,7	24	24	28	34	48
Активна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. $\text{Na}_2\text{O}$	22,3	17,2	17,2	15,2	13,7	12,1
	Натронно-содовий спосіб					
	1		2		3	
Тривалість делігніфікації, хв	Вихідний розчин		45		60	
pH	12,26		11,56		9,97	
Загальна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. $\text{Na}_2\text{O}$	24,04		24		28	
Активна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. $\text{Na}_2\text{O}$	18,9		15,5		13,7	

Продовження таблиці 3.1

Показник	Нейтрально-сульфітний спосіб					
	1	2	3	4	5	6
Тривалість делігніфікації, хв	Вихідний розчин	45	60	90	120	150
pH	12,2	9,34	7,98	7,78	7,75	7,74
Концентрація SO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	26	24	23,36	22,08	21,76	20,89

З табл. 3.2 видно, що pH кожного з відпрацьованих розчинів після варіння соняшникового лушпиння зменшується з підвищенням тривалості варіння, що свідчить про перехід в розчин кислот, які утворюються в процесі делігніфікації сировини.

За натронного та натронно-содового способів варіння активна лужність розчинів знижується, а загальна – підвищується, що говорить про деструкцію основних компонентів, які містяться в лушпинні соняшника.

Під час нейтрально-сульфітного варіння спостерігається зниження концентрації SO<sub>2</sub> у відпрацьованих щолоках, оскільки він витрачається на деструкцію лігніну, целюлози та інших складових, що містяться в лушпинні насіння соняшника.

Виходячи з отриманих даних можна зазначити, що після натронно-содового та нейтрально-сульфітного способів варіння за даних умов у відпрацьованому розчині залишається приблизно 73...80 % активного компоненту (NaOH та SO<sub>2</sub> відповідно). Це означає, що відпрацьований щолок після більш детального дослідження можна буде повторно використовувати, попередньо його укріпивши за рахунок додавання свіжого щолоку. Це дозволить значно економити на витратах хімічних реагентів.

Також, після натронного варіння в щолоках залишається 50...60 % активного лугу, що дозволяє або повторно використовувати такий варильний

розчин, або зменшити витрати активного лугу для проведення делігніфікації сировини.

У табл. 3.2 наведено значення відпрацьованих екстракційних розчинів, а також розчинів після подальшого натронного варіння, після лужної екстракції 4 % розчином NaOH.

Таблиця 3.2 – Характеристика екстракційних розчинів та відпрацьованих щолоків після натронного варіння

Показник	Лужна екстракція					
	1	2	3	4	5	6
Тривалість, хв	60					
pH	12,20	12,28	12,40	12,30	12,24	12,33
Загальна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. Na <sub>2</sub> O	21	22	19	24	22	24
Активна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. Na <sub>2</sub> O	17,6	18,2	17,2	17,3	13,7	13,7
Показник	Натронне варіння після екстракції					
	1	2	3	4	5	
Витрати активного лугу, %	10	10	18	10	18	
Температура, °C	130	170				
Тривалість делігніфікації, хв	60	60		120		
pH	11,05	11,79	10,76	11,05	10,00	
Загальна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. Na <sub>2</sub> O	28	34	41	38	49	
Активна лужність, г/дм <sup>3</sup> в од. Na <sub>2</sub> O	20,1	16,9	17,3	13,6	11,7	

### **3.3 Дослідження впливу лужної екстракції на процес делігніфікації натронним способом**

Плодові оболонки соняшника мають високий вміст екстрактивних речовин, у вигляді СЖВ, а також значний вміст фарбуючого пігменту фітомеланіну (близько 3,25 %) [7]. Фітомеланін являє собою полівініловий ароматичний спирт. Склад та кількість цього компонента може впливати на швидкість та ступінь делігніфікації.

Тому було прийнято рішення провести попередню екстракцію перед делігніфікацією.

Приготування екстракційного розчину. Екстракційний розчин готували з використанням розчину NaOH з концентрацією 4% Гідромодуль екстракції становив 5:1.

Проведення екстракції. Процес екстракції лушпиння соняшника проводили з використанням завчасно приготованого розчину 4%-го лугу, за режимом, який був описаний у літературному огляді [11]. Процес проводили за температури 120 °C впродовж 1 години, з ГМ 5:1 для двох автоклавів.

Екстракція в лабораторних умовах проводилася в кислототривких автоклавах, виготовлених зі сталі об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>, які занурювалися у гліцеринову баню, заздалегідь нагріту до 120 °C. В автоклави завантажували зважені на технічних вагах 40 г абс. сух. сировини з урахуванням  $K_{\text{сух}}$  та заливали розчином для екстракції.

Для запобігання спливанню сировини, в автоклави поміщали спеціальні грузи, далі заливали варильний розчин та герметично закривали кришку. Перед установкою кришки було очищено свинцеву прокладку від сторонніх залишків та підготовано гумову прокладку для кращої герметизації. Після закінчення варіння автоклави виймали з гліцеринової бані та охолоджували проточною водою, потім розкручували, відокремлювали відпрацьований розчин від твердого залишку.

1) З першого автоклава твердий залишок переносили на сито з сіткою № 40 та промивали проточною водою від відпрацьованого екстракту. Промиту

масу віджимали, зважували на технічних терезах, подрібнювали та відбирали середню пробу для визначення  $K_{\text{сух}}$  повітряно-сухого волокнистого напівфабрикату, потім поміщали у поліетиленовий пакет. Після визначення  $K_{\text{сух}}$  розраховували вихід напівфабрикату від маси абс. сух. сировини. Визначення виходу напівфабрикату від маси абсолютно-сухої сировини проводили за стандартною методикою [20].

2) З другого автоклава твердий залишок віджимали від екстракту і без промивання проточною водою знову завантажували в автоклав для проведення подальшого натронного варіння. Витрати активного лугу становили 10 % від маси абсолютно-сухої сировини. Гідромодуль варіння – 5:1. З підйомом температури від 80 °C до 130 °C та безпосередньо варінням за кінцевої температури ще протягом 60 хв.

В табл. 3.4 наведено результати виходу, вмісту лігніну та механічні показники сировини з лужною екстракцією і після лужної екстракції з подальшим натронним варінням.

Таблиця 3.4 – Якісні показники ВНФ після екстракції і делігніфікації лушпиння соняшника

Зразок	Вихід, %	Вміст лігніну , %	Вміст золи, %	Фізико-механічні показники		
				Товщина, мм	Розривна довжина, м	Опір роздиранню, мН
Екстракція	60,0	29,2	2,4	0,20	320	110
Екстракція + варіння	56,3	28,1	1,8	0,16	1060	160

Оскільки вихід знаходиться в межах 55 – 60 % отриманий волокнистий напівфабрикат можна класифікувати, і як напівцелюлоза, і як целюлозу високого виходу.



З аналізу даних таблиці видно, що зразок, який піддавався перед варінням екстракції характеризується менший виходом приблизно на 8 %, це пояснюється тим, що за умов подвійної обробки сировина краще просочилася варильним розчином, за рахунок зменшення вмісту перешкоджаючих речовин, таких як фітомеланін. Виходячи із виходу напівфабрикату, який знаходиться в межах 56 – 61 % можна охарактеризувати його, як напівцелюлоза.

Однак, як видно із даних залишкового лігніну, який знаходиться майже на одному рівні для всіх зразків можна стверджувати, що на процес делігніфікації екстракція за таких умов не має значного впливу.

Фізико-механічні показники сировини, що піддавалася лише екстракції в загальному є нижчими за показник волокнистих напівфабрикатів після екстракції і натронного варіння приблизно на 60 %. Це пояснюється тим, що делігніфікація за таких умов не відбувається. В результаті лужної екстракції в розчин переходить лише фітомеланін. Можна зазначити, що зразок, який піддавався екстракції з подальшим натронним варінням протягом 60 хв має фізико-механічні показники на рівні показників ВНФ з тривалістю обробки 90 – 120 хв.

Вміст лігніну, який в результаті екстракції і делігніфікації не зазнав змін і майже відповідає вмісту лігніну у вихідній сировині також вказує на те, що делігніфікація не відбулася [2].

Тому було проведено екстракцію і делігніфікацію лушпиння соняшника за більш жорстких умов. Умови натронного варіння після попередньої лужної екстракції із витратами активного лугу 10 % і 18 % по масі а.с.с. за кінцевої температури варіння 170 °С, а також вміст залишкового лігніну в одержаному ВНФ наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Умови натронного варіння після лужної екстракції

№ зразка	Витрати активного лугу, %	Кінцева температура, °С	Тривалість, хв	Вихід, %	Вміст залишкового лігніну, %
1	10	170	60	47	21,1
2			120	43	17,3
3	18		60	40	19,0
4			120	36	10,7

Порівнюючи дані показники залишкового лігніну із результатами після натронного варіння без попередньої лужної обробки при температурі 130 °C спостерігається суттєве зниження відсоткового вмісту лігніну. Так показники залишкового лігніну при тривалості варіння 60 хв з попередньою лужною екстракцією майже відповідають показникам при лише натронному варінню з тривалістю 90 хв (22,6 %).

При збільшенні витрат активного лугу спостерігається зменшення вмісту залишкового лігніну в середньому на 9 % з тривалістю обробки 60 хв, і майже на 35 % з тривалістю обробки 120 хв.

Оскільки показники лігніну з меншою тривалістю обробки знаходяться близько на одному рівні, а із подовженням варіння мають досить велику різницю, можна сказати, що в загальному для даного виду сировини делігніфікація починається лише після 90 хв обробки. Також зазначено, що попередня екстракція суттєвого впливу на пришвидшення цього процесу не має.

### **3.4 Результати мікроскопічних досліджень отриманих волокнистих напівфабрикатів**

Великий вплив на вихід та фізико-механічні показники якості напівфабрикатів має морфологічна будова сировини, оскільки різні частини рослини мають, також, і відмінний хімічний склад. Проведено мікроскопічне

дослідження волокнистих напівфабрикатів, отриманих натронним та натронно-содовим способами у ході варіння за кінцевої температури 130 °С та витрат активного лугу 10 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  від маси а.с.с. У ході проведення мікроскопічного дослідження ВНФ було використано реактив Херцберга (Хлорцинкйод) для забарвлення волокон.

Мікроскопічному дослідженню піддавалися також ВНФ, отримані із лушпиння соняшника. На рис. 3.7 наведено мікроскопічне дослідження даної сировини.

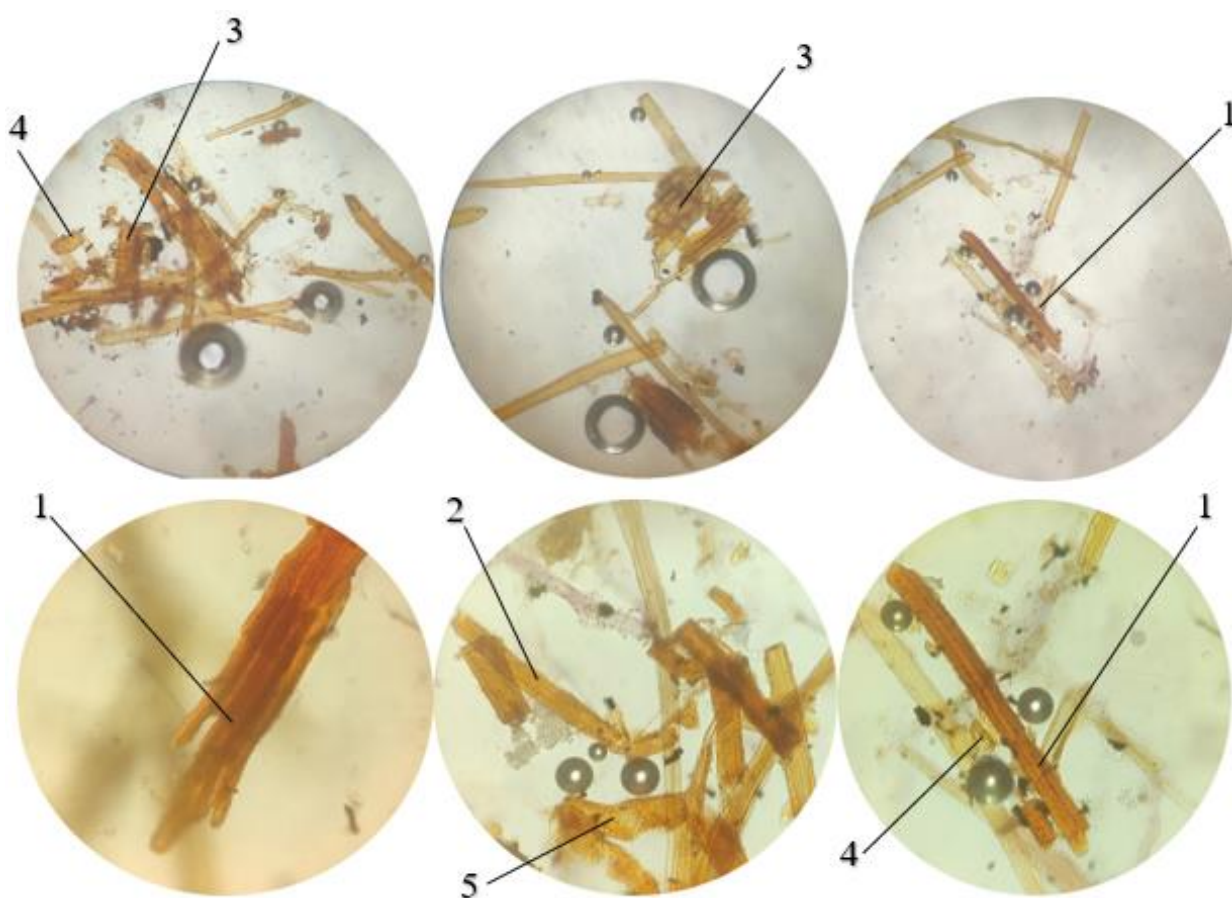


Рисунок 3.7 – Мікроскопічна будова лушпиння насіння соняшника:  
1 – луб'яне волокно; 2 – трахеїдна судина; 3 – клітина покривного шару;  
4 – паренхимна клітина; 5 – судина

З нього видно, що волокна лушпиння соняшника містять велику кількість лігніну, оскільки забарвлені в жовтий та жовто-коричневий кольори.

На зображенні серед клітин можна розрізнити луб'яні волокна. Вони характеризуються товстими, здеревілими стінками, тонким каналом, часто мають поперечні зрушення, кінці волокон закруглені. Луб'яні волокна лушпиння мають не велику довжину та закруглені кінці. Окремі волокна розділяються на фібрили. Вони є сильно лігніфікованими, оскільки забарвлені в коричневий колір.

Також можна побачити тонкостінні, широкопорожнинні трубки – це трахеїдні судини, які покриті облямованими порами. Судини забезпечують основну провідну функцію в рослині і мають дещо менші розміри, ніж судини деревної рослинної сировини [32]. Наявна значна кількість клітин покривного шару, які мають спіралевідну форму та паренхімні клітини. Паренхімні клітини – тонкостінні клітини з округлими краями, що мають бочкоподібну форму. Ширина їх коливається від 0,03 до 0,07 мм.

З метою визначення впливу лужної екстракції на ефективність делігніфікації даного виду сировини також проведено мікроскопічне дослідження зразків волокнистого напівфабрикату після екстракції. Мікроскопічна будова волокон лушпиння соняшника після екстракції наведено на рис. 3.8. З якого можна побачити, що переважаючим є луб'яне волокно, покривні клітини і трахеїдні судини.

Варто зазначити, що після екстракції з подальшим варінням в полі зору з'являються волокна забарвлені у синє-фіолетовий колір, який свідчить про наявність целюлози. Також спостерігається багато вкраплень чорного кольору, ймовірно це може пояснюватися тим, що в процесі екстракції забарвлюючий чорний пігмент залишається на поверхні волокон, але вже не хімічно-зв'язаний із ним.



Рис. 3.8 – Мікроскопічна будова волокон лушпиння соняшника (а) – після екстракції та (б) – екстракції та натронного варіння: 1 – луб'яне волокно; 2 – трахеїдна судина; 3 – клітина покривного шару; 4 – паренхимна клітина; 5 – судина

### 3.5 Дослідження фракційного складу волокон ВНФ

Визначення довжини волокон отриманих волокнистих напівфабрикатів з використанням приладу Каяні. Визначення довжини волокна проводили для маси, отриманої у ході варіння лушпиння соняшника натронним і натронно-содовим способами, за кінцевої температури 130 °С протягом 30 хв. Витрати активного лугу 10 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  від маси а.с.с., з попереднім просоченням протягом 30 хв.

Дані, отриманні у ході досліджень для довжини волокна натронним способом варіння, наведено на рис 3.10. Із діаграми розподілу волокон за довжиною при натронному варінні можна побачити, що волокна в масі з лушпиння соняшника розподілені за довжиною таким чином. Більшу частину займають короткі фракції – волокна довжиною 0,4...0,8 мм – 51,84 %, а волокна довжиною 0,2...0,4 мм – 29,31 %.

Спостерігається залежність, за якою із збільшенням довжини волокна їх відсотковий вміст зменшується: волокна довжиною 0,8...1,2 мм становить 15,57 %; а довжиною 1,2...1,6 мм – 2,23 %; найменший відсоток складають волокна довжиною 1,6...4,4 мм – 1,06 %.

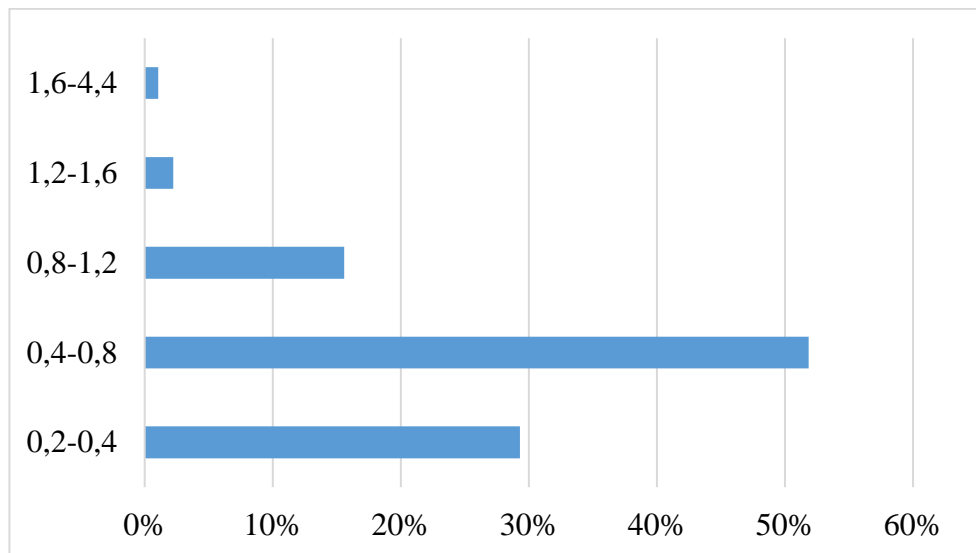


Рисунок 3.10 – Фракційний склад волокон за натронного способу варіння для лушпиння соняшника

Дані, отриманні у ході досліджень для довжини волокна натронно-содовим способом варіння, наведено на рис 3.11.

З діаграми довжини волокон за натронно-содового способу варіння випливає, що для лушпиння соняшника переважаючою є фракція з довжиною волокон 0,4...0,8 мм, яка складає 50,21 % від загального вмісту волокон, вміст найкоротшого волокна довжиною 0,2...0,4 мм становить 39,07 %.

Відсотковий вміст волокон 0,8...1,2 мм; 1,2...1,6 мм; 1,6...4,4 мм становить 9,42 %, 0,8 % та 0,48 % відповідно.

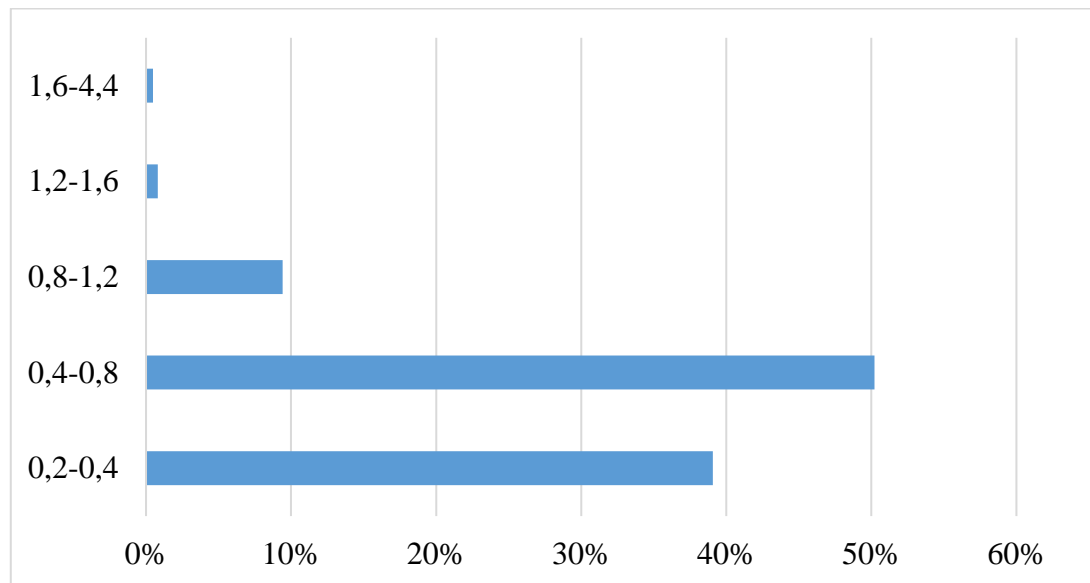


Рисунок 3.11 – Фракційний склад волокон за натронно-содового способу варіння для лушпиння соняшника

Отже, аналізуючи отримані дані, можна стверджувати, що в умовах натронного і натронно-содового варіння більшу частину для маси з лушпиння соняшника займають волокна довжиною 0,2...0,8 мм ( $85 \pm 4$  %), кількість довгих волокон при натронно-содовому варіння зменшується на 3 %, в порівнянні з натронним способом, а вміст найдрібнішої фракції (0,2...0,8 мм) – навпаки, збільшується приблизно на 8 %.

### 3.6 Дослідження ВНФ з лушпиння соняшника в якості сировини для виготовлення паперу

У табл. 3.3 наведено фізико-механічні показники паперу з масою 1 м<sup>2</sup> 85 г, що виготовлений з ВНФ, отриманих натронним, натронно-содовим і нейтрально-сульфітним способом з лушпиння соняшника за різної тривалості варіння та кінцевої температури 130 °С.

Таблиця 3.3 – Фізико-механічні показники якості зразків паперу масою 1 м<sup>2</sup> 80 г, виготовленого з лущиння насіння соняшника різними способами варіння

Тривалість варіння, хв	Показники якості		
	Розривна довжина, м	Опір роздиранню, мН	Опір продавлюванню, кПа
Натронний спосіб варіння			
45	990	210	27
60	1240	290	30
90	1850	270	-
120	1860	250	-
150	1460	250	-
Натронно-содовий спосіб варіння			
45	770	260	28
60	930	280	34
90	1440	250	-
120	1600	200	-
150	1630	180	-



Продовження таблиці 3.3

Нейтрально-сульфітний спосіб варіння			
45	560	170	130
60	620	170	127
90	880	180	153
120	1120	180	163
150	1200	160	150

Графіки залежності показників розривної довжини (рис. 1), опору продавлюванню (рис. 2 і рис. 3), опору роздиранню (рис. 4) для різних видів паперу наведено в додатку Б.

Під час аналізу фізико-механічних показників отриманого паперу спостерігається загальне покращення показників, що виготовлений з ВНФ, отриманих натронним способом, за ВНФ, отриманих натронно-содовим, майже в 2 рази.

У випадку натронного способу зі збільшенням тривалості варіння показник розривної довжини збільшується на 10 %, в той час, як показник опору продавлюванню майже не змінюється.

Найвищий показник розривної довжини спостерігається при натронному варінні, при чому максимальні значення припадають на 90 і 120 хв, подальша делігніфікація призводить до зниження якісного показника.

Згідно стандарту для паперу з масою 1 м<sup>2</sup> 75...85 г показник розривної довжини, незалежно від марки продукції, має бути не менше 2000 м. Отже, розривна довжина, досліджуваного паперу не відповідає вимогам стандарту для обгорткового паперу [28].

Показник опору продавлюванню за нейтрально-сульфітного варіння близько на 75 % вищий за натронний і натронно-содовий спосіб, однак не

відповідає вимогам стандарту.

В ході дослідження лабораторних зразків, в якості паперу для упаковки текстильних матеріалів з ВНФ, що одержані з лушпиння за різних способів варіння встановлено, що згідно зі стандартом для паперу для упаковки текстильних матеріалів нормуються показники опору продавлюванню та опору роздиранню. Фізико-механічні показники зразків паперу з лушпиння соняшника, які нормуються стандартом наведено у табл. 3.3 [29].

З даних табл.3.3 випливає, що при збільшенні тривалості варіння лушпиння показники опору роздиранню, отриманих ВНФ за натронного варіння покращуються на 38 %, в той час, як показники зразків натронно-содового напівфабрикату майже не змінюються. Нейтрально-сульфітний спосіб має найнижчий показник опору роздиранню, що в загальному менше за натронний і натронно-содовий приблизно на 15 – 20 %.

Показники опору продавлюванню за натронного і натронно-содового варіння майже на 70 % менше вимог стандарту, навпроти, результати нейтрально-сульфітного способу задовольняють вимоги за будь-якої тривалості варіння.

## 4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

### 4.1 Опис ідеї стартапу

Мета полягає в тому, щоб запровадити новий спосіб утилізації відходів жирно-олійного виробництва, за рахунок використання лушпиння соняшника в якості сировини для виробництва волокнистого напівфабрикату. Під час додаткової екстракції лужним розчином, з концентрацією NaOH – 4 % за визначеними режимами, з метою відокремити якнайбільше фарбуючого пігменту – фітомеланіну, який перешкоджає процесу делігніфікації. Таким чином отриманий напівфабрикат можна використовувати в якості сировини для виготовлення паперу.

Проведено аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища проекту, за результатами якого можна стверджувати, що дане техніко-економічне рішення є конкурентоспроможне, адже Україна є одним з найбільших постачальником жирно-олійної продукції в Європі [14]. Єдиний спосіб утилізації відходів жирно-олійного виробництва в Україні на сьогоднішній день – це спалювання лушпиння соняшника [3]. Сильні і слабкі сторони стартап-проекту наведено в табл. 4.1

Таблиця 4.1 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

	Слабкі сторони	Сильні сторони
Економічна складова	Розробка та впровадження схеми переробки даної сировини, відсутність фінансування	Дешева сировинна база, за рахунок утилізації відходів; менші енергозатрати, в порівнянні із спалюванням сировини, яке використовується на сьогоднішній день

Продовження таблиці 4.1

Науково-технічний прогрес	Недостатньо досліджена область знань, відсутність виробничих потужностей	Впровадження нового матеріалу для отримання волокнистих напівфабрикатів на другій стадії, а також з відокремленням фітомеланіну на першій стадії
Екологічна складова		Раціональне використання відходів жиро-олійного виробництва з отриманням вторинної сировини
Конкурентоспроможність	Агрохімічні підприємства, які використовують сировину, в якості добрива; теплоенергетичні підприємства	Відсутність целюлозо-паперових, гідролізних підприємств орієнтованих на роботу з відходами соняшника
Сировинна база		Переробка відходів основного агросільського господарства України

Проаналізувавши отриману інформацію, можна стверджувати, що стартап-проект може надати необхідного капіталооберту для підтримки існування проекту. Отже можна проводити аналіз ринкових можливостей і загроз.

#### **4.2 Визначення ринкових можливостей стартап-проекту**

Переробка лушпиння соняшника дозволяє збільшити число цільових продуктів, видобутих при переробці відходів з виробництва соняшникової олії, підвищити екологічну безпеку виробництва шляхом мінімізації кількості відходів при одночасному розширенні сировинної бази за рахунок комплексного використання сировини. Та основною загрозою проекту є відсутність достатньої кількості досліджень, щодо можливостей отримання волокнистого напівфабрикату з лушпиння соняшника.

Виділено такі параметри при аналізі ринкових можливостей і загроз:

1. Фактор попиту. Оскільки Україна на сьогодні виробляє близько 6,4 млн тонн олії [14], в результаті чого утворюються великі масштаби відходів, які не зазнають раціонального використання. Останнім часом в літературних джерелах з'являється все більше інформації, щодо можливих способів утилізації відходів, наприклад перероблення на добавки в комбікорм, використання в якості палива, отримання восків, миючих засобів, тощо.

2. Фактор конкуренції. Конкуренцію проекту складає підприємства по енергетичній утилізації агро-сільських та жирно-олійних відходів. Та варто зазначити, що даний стартап пропонує більш екологічний та менш енергозатратний спосіб перетворення відходів на вторинну цінну сировину.

3. Науково-технічний фактор. Найсуттєвішою проблемою для впровадження утилізації лушпиння соняшника із отриманням волокнистого напівфабрикату є відсутність виробничих потужностей, нерозвинена целюлозна промисловість в Україні, за рахунок низького рівня державної підтримки.

4. Природні і екологічні фактори. В Україні безвідходні технології не знайшли широкого застосування. В даний час в країні виділяють дві основні стратегії поводження з відходами – це вивезення на звалища і отримання палива. Головний недолік даної стратегії полягає в тому, що звалища є серйозним джерелом забруднення ґрунту, ґрунтових вод і атмосфери токсичними хімікатами. При використанні методу спалювання втрачається чимало корисних органічних речовин, а при роботі спалювальних установок утворюються вторинні токсичні відходи, які виділяються в навколишнє середовище разом з димовими газами, стічними водами і шлаком [14].

В табл. 4.2 наведено загальні характеристики ринкових можливостей. Аналіз конкурентоспроможності проекту проведено за моделлю М. Портера [15].

Таблиця 4.2 – Аналіз факторів конкуренції на ринку

Параметри оцінки конкуренції	Характерні ознаки	Ринкові можливості проекту
1. Тип конкуренції: монополістична	На ринку є багато незалежних конкуруючих фірм-продавців; пропонується різноманітна продукція	Можливість розширити межі ринку, шляхом впровадження товару в умовах співпраці з існуючими підприємствами, що виробляють аналогову продукцію
2. Рівень конкурентної боротьби: національний	Стартап-проект орієнтований на внутрішній ринок	Впровадження продукту в межах країни, національним виробникам

## Продовження таблиці 4.2

3. Галузева ознака: - міжгалузева	Даний стартап може використовуватися в сільської, хімічної, харчової, транспортної галузі	Дешевизна матеріалу, отримання сировини, яка може використовуватися в різних галузях
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова	Надання вибору різнопланового товару, який задовольняє потреби споживача	Виготовлення паперової продукції, а також виробництво меланіну
5. Характер конкурентних переваг: цінова і нецінова	Запропонований продукт має удосконалене екологічне рішення і більшу дешевизну.	Утилізація відходів іншої галузі. Дешевизна сировини
6. Інтенсивність: марочна	Проект на стадії досліджується і впровадження власної продукції	На ринку існують аналоги продукції

Підсумки аналізу факторів ринкової конкуренції, переваг і недоліків представлено у табл. 4.3

Таблиця 4.3 – Аналіз порівняння сильних та слабких сторін

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Іноваційність	14			+		+		

Продовження таблиці 4.3

2	Специфіка технології виробництва	9		+					
3	Наявність сировинної бази	18							
4	Фактор оптимальності і надійності розробки	6		+			+		
5	Ступінь попиту споживача	10	+						+

### 4.3 Оцінка зовнішнього і внутрішнього середовища стартапу

Макрорівень (зовнішнє середовище) стартап-проекту являє собою сукупність таких об'єктів, які не є елементами проекту, але завдає можливості існування підприємства. Було виділено такі зовнішні фактори проекту:

Технологічний фактор. Розвиток технологій в нашій країні знаходиться на низькому рівні. Введення нових безвідходних технологій дозволить збільшити виробничу ефективність.

Стан економіки. За останні роки в Україні спостерігається ріст споживчої інфляція [16]. Висока інфляція створює додаткові складності для підприємства, наприклад підвищення цін на вироблену продукцію або зниження купівельної спроможності населення.

Політичний і міжнародний чинники. Україна є одним з основних експортерів жиро-олійної продукції на міжнародному ринку. За даними Міністерства розвитку економіки та сільського господарства експорт аграрної продукції минулого року більше за імпорт близько на 44,5% [17]. Натомість, відсоток експорту продуктів целюлозо-паперової продукції на 80 % менший за загальний обсяг імпорту [3].

Використавши PEST-аналіз [18] надано детальну оцінку всіх основних факторів зовнішнього середовища (табл. 4.4).



Таблиця 4.4 – PEST-аналіз зовнішнього середовища підприємства непрямого впливу

№ п/п	Фактори	Значущість впливу j-ої групи факторів на діяльність підприємства (a <sub>j</sub> )	Значущість (вага) i-го фактору у відповідній групі факторів (a <sub>i</sub> )	Експертна оцінка (k <sub>i</sub> ) впливу фактору на галузь (від негат. (-5) до позит. (+5))	Інтегральна оцінка впливу факторів (k <sub>i</sub> – бали) („+” або „-“ „,“)	Частка фактичного значення інтегрального показника впливу одного (r <sub>i</sub> ) або декілька(R <sub>j</sub> ) факторів) у його максимальній оцінці, %
1	Політико-правові фактори:					
1.1	Недосконалість та змінюваність законодавства	0,3	0,4	-2	-0,11	45,6
1.2	Жорстка та непрозора податкова політика	0,3	0,2	-5	-0,45	36,1

Продовження таблиці 4.4

1.3	Відсутність контролю за дотриманням антимонопольного законодавства	0.3	0,2	-4	-0,24	47,6
1.4	Гальмування економічних реформ	0.3	0,1	-3	-0,12	48,1
1.5	Недосконалість процедури сертифікації товарів та послуг	0.3	0,1	3	0,24	48,4
Разом		0.3	1	-	-0,68	45,2
2	Економічні фактори:					
2.1	Зростання обороту роздрібної торгівлі	0.3	0,25	-4	-0,18	45,5
2.2	Збільшення виробництва споживчих товарів	0.3	0,25	4	0,18	48,2
2.3	Зростання грошових доходів населення	0.3	0,1	5	0,3	53

Продовження таблиці 4.4

2.4	Зростання номінальної середньомісячної заробітної плати	0,3	0,1	3	0,24	51,8
2.5	Інфляційні процеси	0,3	0,3	-5	-0,36	52,4
Разом		0,3	1	-	-0,68	50,9
3	Соціально-демографічні фактори:					
3.1	Несистематичні виплати заробітної плати	0,3	0,25	-4	-0,22	43,4
3.2	Невідповідність прожиткового мінімуму рівню мінімальної заробітної плати	0,3	0,25	-2	-0,10	41,9
3.3	Високий рівень безробіття	0,3	0,2	-3	-0,14	49,7

Продовження таблиці 4.4

3.4	Зменшення чисельності населення України	0,3	0,3	-2	-0,14	40,2
Разом		0,3	1	-	-0,66	43,4
4	Техніко-технологічні фактори:					
4.1	Зростання кількості освоєних нових видів продукції	0,2	0,3	5	0,20	58,6
4.2	Застосування сучасних технологій організації товароруку	0,2	0,4	5	0,70	61
4.3	Впровадження різних форм організації торгівлі	0,2	0,3	5	0,16	55,8

Мікрорівень (внутрішнє середовище) стартап-проекту. На базі даних PEST-аналізу проведено SWOT-аналіз, який складається з наступних понять:

S (Strengths) – сильні сторони, специфічні характеристики;

W (Weaknesses) – слабкі сторони;

O (Opportunities) – можливості, елементи оточення, які можуть бути використані для реалізації і подальшого розвитку проекту;

T (Threats) – загрози, елементи оточення, які можуть завдати шкоди.

Таким чином можна оцінити, чи є у даного стартап-проекту підстави до реалізації, які наявні можливості і недоліки. Результати аналізу наведені у вигляді матриці SWOT (табл. 4.5)

Таблиця 4.5 – SWOT-матриця середовища проекту

	Позитивні аспекти	Негативні аспекти
Внутрішнє середовище	<p>Сильні сторони:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- великий обсяг дешевої сировинної бази;</li> <li>- можливість розробки широко асортименту;</li> <li>- іноваційні технології;</li> <li>- низька собівартість продукції;</li> <li>- наявність кваліфікованих спеціалістів;</li> <li>- можливість отримати побічні корисні продукти</li> </ul>	<p>Слабкі сторони:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- недостатність оборотних коштів;</li> <li>- низька якість продукції;</li> <li>- недостатність науково-технічної інформації;</li> <li>- відсутність стратегії впровадження;</li> </ul>

Продовження таблиці 4.5

Зовнішнє середовище	<p>Можливості:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- позитивний вплив на суміжні галузі (сільсько-господарська, харчова, хімічна, целюлозно-паперова, тощо);</li> <li>- впровадження нових технологій і розробок;</li> <li>- підвищення рівня екологічності;</li> <li>- комплексне використання відходів;</li> <li>- співпраця із підприємствами;</li> </ul>	<p>Загрози:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- велика кількість аналогової продукції;</li> <li>- залежність сировинної бази від кліматичних умов;</li> <li>- залежність від суміжних галузей (сільсько-господарська, харчова, хімічна, тощо);</li> <li>- відсутність спільних програм розробок;</li> <li>- державна незацікавленість;</li> <li>- низький науково-технічний рівень для реалізації проекту</li> </ul>
---------------------	---	---

Базуючись на позитивних і негативних аспектах SWOT-аналізу пропонуються наступні рішення:

1. Сильні сторони і можливості. Можливість розробити стартап з комплексним підходом використання сировинної бази країни, отримання цінного продукту, а саме паперу та картону різних видів. Дослідити науково-літературну базу для визначення способу виготовлення рентабельного продукту з лушпиння соняшника. Провести науково-технічні дослідження, що сприяють розвитку целюлозно-паперової галузі, а також рішенням екологічних проблем.

2. Сильні сторони і загрози. На ринку присутні сильні конкуренти, які мають ряд переваг (вищу якість вихідної сировини, відповідно вищу якість продукту, розроблені і впроваджені технології виробництва), але поряд з ними і недоліки.

Серед недоліків конкурентів – більша дорожчизна вихідної сировини, використання відходів лише власного виробництва. Тому пропонується співпраця із аграрною промисловістю або жирно-олійною промисловістю, яка забезпечить дешевою сировиною.

3. Слабкі сторони і можливості. Дослідження хімічного, морфологічного складу та властивостей лушпиння соняшника дозволить підібрати оптимальні умови варіння та отримати якісний продукт. Це надасть можливість розробити іновативне технологічне рішення, яке передбачає співпрацю між різними галузями виробництва.

4. Слабкі сторони та загрози. Відсутність стратегії впровадження технології виробництва напівфабрикату з лушпиння соняшника знижує ймовірність інвестицій зацікавлених сторін. Дефіцит літературних даних, щодо особливостей отримання напівфабрикату з лушпиння ускладнює мету проекту. Та основна складність полягає в обмеженні досліджень потенціальних можливостей ВНФ з лушпиння за рахунок низького науково-технічного рівня країни.

#### **4.4 Визначення стратегії конкуренції на ринку**

З метою здійснення ефективної діяльності та реалізації проекту в умовах конкурентного ринку проаналізовано сукупність якісних і вартісних характеристик, що забезпечують задоволення конкретної потреби. Визначено тип стратегічної поведінки за класифікацією П. Дойля [19].

Пропонується стратегію вертикальної інтеграції.

Даний тип конкурентної стратегії бере участь у всіх ланках галузевого ланцюжка цінності. Вертикальна інтеграція відбувається таким шляхом – створюється підрозділи в інших ланках галузевої ланцюжка цінності.

Основна причина інвестування в вертикальну інтеграцію – зміцнення конкурентної позиції компанії. Такий тип конкуренції має ряд переваг:

- створює підвищує ефективність стратегічно важливих видів діяльності за рахунок зниження витрат, створення нової компетенції, підвищення ступеня диференціації товару;

- збільшує окупність інвестицій, гнучкість і адаптаційні можливості компанії до змін споживчого попиту;

- є можливість ефективно управляти загальними і адміністративними витратами навіть при збільшенні кількості ланок ланцюжка цінності.

- співпраця з каналами постачання сировини і розподілу можуть привести до менших витрат.

Недоліки вертикальної інтеграції:

- збільшуються вимоги до капіталовкладення в галузь, підвищуючи тим самим підприємницький ризик;

- можливість компанії орієнтуватися тільки на власні можливості і джерела постачання;

- знижує сприйнятливність компанії до зміни споживчого попиту в бік розширення асортименту товарів;

- ускладнюється баланс потужностей в кожній ланці в ланцюжку цінності. Найбільш ефективний обсяг виробництва в одній ланці ланцюжка цінності може не відповідати потребам пов'язаної з нею іншої ланки.

- скорочення виробничої гнучкості, збільшення часу на розробку і виведення на ринок нових марок.

Вибір даного типу конкурентної поведінки обумовлюється здійснення об'єднання різних організацій зі структурами, що мають різну цінність в ланцюжку створення цінності продукту, тобто з постачальниками або структурами представляють кінцевих споживачів.

Отже на базі проведеного аналізу можна зробити висновок, що даний стартап-проект має необхідні ресурси, попит, а також задовольняє якісні потреби споживача, що надає підстави для його реалізації. Також запропоновані вирішення прогнозованих труднощів, які можуть виникнути у ході реалізації стартапу на ринку України.



## ВИСНОВКИ

1. З огляду літератури видно, що питанню використання лушпиння соняшника в якості сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів приділялося мало уваги. Проте, оскільки Україна – аграрна країна і все більші площі засіваються соняшником, саме тому питання переробки відходів даної сировини є актуальним. Використання лушпиння для одержання ВНФ вирішує ще й екологічну проблему, адже відпадає потреба їх спалювання.

2. Із запропонованих натронного, натронно-содового та нейтрально-сульфітного способів делігніфікації лушпиння соняшника найкращі результати отримано натронним способом за витрат активного лугу 10 % та температури 130°C з тривалістю варіння більше 90 хв.

3. В результаті лужної екстракції вихідної сировини з подальшим натронним варінням для одержання волокнистих напівфабрикатів встановлено, що лужна екстракція не має суттєвого впливу на ефективність натронного варіння за кінцевої температури 130 °C. Вміст залишкового лігніну після подвійної обробки та вміст лігніну лише після натронного варіння знаходяться приблизно на одному рівні. Проте фізико-механічні показники ВНФ, який піддавався екстракції з подальшим натронним варінням протягом 60 хв знаходяться на рівні показників ВНФ з тривалістю обробки 90 – 120 хв.

4. Виготовлено папір для обкладинок зошитів, папір для пакування текстильних матеріалів та обгортковий папір із 100 % лушпиння. За результатами фізико-механічних показників з'ясувалося, що найвищі показники міцності спостерігається при натронному варінні, проте жоден з параметрів не відповідає вимогам стандартів досліджуваних видів паперу. Це може свідчити про те, що дана сировина потребує необхідності складати композицію паперу по волокну з додаванням інших видів волокнистих напівфабрикатів (наприклад хвойної чи листяної целюлози) або краще підходить для виробництва картону.

5. Було проведено аналіз вихідних та відпрацьованих щолоків. Визначено, що на делігніфікацію лушпиння соняшника натронним способом витрачається біля

4,6 % активного лугу, натронно-содовим – приблизно 2,8 %, а за нейтрально-сульфїтного способу витрати  $\text{SO}_2$  складають близько 2 %.

6. Сировина є достатньо целюлозовмісною, про що свідчить хімічний склад і мікроскопічне дослідження, але отримання якісного волокнистого напівфабрикату ускладнене будовою та хімічним складом плодової оболонки соняшника, тому пропонується застосовувати лужну обробку у дві стадії. На першій стадії – екстракція 4% розчином лугу впродовж однієї години за температури 120 °C. На другій стадії – натронне варіння з витратами активного лугу – 18 % і кінцевої температури 170 °C.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Durmaz E., Ates S. Characterization of microfibrillar cellulose (MFC) obtained from corn stalk, sunflower stalk, reed and sesame husk / E. Durmaz, S. Ates // *Wood Reseachers*. – 2018. – № 63 (4) – P. 713 – 736.
2. Баранник К.В., Волошин М.Д. Аналіз використання соняшникового лушпиння у якості палива / К.В. Баранник, М.Д. Волошин // *Хімічні технології. Біотехнології*. – 2017. – № 3. – с. 156 – 160.
3. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://www.bibliotekar.ru>.
4. Кудинов П.И. Покровные ткани семян подсолнечника и их влияние на технологию / П.И. Кудинов // *Известия вузов. Пищевая технология*. – 1993. – № 1 – 2. – с. 5 – 10.
5. Zemnukhova L.A. Sunflower husk integrated processing prospects / L.A. Zemnukhova, A.V. Kovekhova // *Advanced Materials Research*. – 2013. – № 781 – 784. – P. 752 – 755.
6. Silvaa J.C. Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties / J.C. da Silvaa, R.C. de Oliveiraa, A. da Silva Netoa, V. C. Pimentela, A. de Amorim dos Santosa // *Procedia Materials Science*. – 2015. – № 8. – P. 793 – 801.
7. Md. Islam S., Kao Nh., Sati N. Bhattacharya, Gupta R. An investigation between high and low pressure processes for nanocrystalline cellulose production from agro-waste biomass // Md. S. Islam, Nh. Kao, N. Bhattacharya Sati, R. Gupta // *AIP Conference Proceedings* 1914. – 2017. – № 7 (2). – с. 1 – 6.
8. Balea A. Valorization of Corn Stalk by the Production of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Properties / A. Balea, N. Merayo, E. Fuente, M. Delgado-Aguilar, P. Mutje, A. Blanco, C. Negro // *BioResources*. – 2016. – № 11 (2) – P. 3416 – 3431.
9. Rudi, H., Resalati, H., Eshkiki, R. B., & Kermanian, H. Sunflower stalk neutral sulfite semi-chemical pulp: an alternative fiber source for production of fluting paper // *Journal of Cleaner Production*, 127, 562–566.

10. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://agravery.com>.
11. Иванова Л. А., Фоменко И. А., Сергеева Д. А., Чурмасова Л. А., Кабаржан Ж. К. Разработка технологий получения фитомеланинов на отходах масличного производства // Health, Food & Biotechnology, 1(2). – 2019. – 245.
12. Патент РФ № 02252819/15, 27.05.2005. Способ утилизации лузги подсолнечника // Патент России № 2249363/С1. 2005. Бюл. № 10. / Горлов И. Ф., Шигаева Н. И., Осадченко И. М.
13. Патент РФ № 2016115275, 15.03.2017. Способ получения меланина из лузги подсолнечника // Патент России № 0002613294/С1. 2017 / Грачева Н. В., Желтобрюхов В. Ф., Головачников А. Б.
14. Електронний ресурс. Режим доступу: «Укроліяпром», <http://www.ukroilprom.org.ua>
15. Підлісна О.А., Тюленєва Ю. В. Практикум з розроблення стартап-проекту. Навчальний посібник [Текст] – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 46 с.
16. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://www.ier.com.ua>
17. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://www.me.gov.ua>.
18. Методичні вказівки до курсу «Основи підприємництва» для студентів хіміко-інженерних, хіміко-технологічних та біотехнологічних спеціальностей усіх форм навчання (бізнес-планування). / Уклад.: О.А. Підлісна, В.В. Янковий, М.П. Дорошенко. – К.: ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2004 – 48 с. – Бібліогр. с. 44-45. - 300 пр.
19. Основи виробничого підприємництва: Навчальний посібник / під ред. Підлісної О.А., Янкового В.В. –К.: ІВЦ «Видавництво Політехніка», НТУУ «КПІ», 2010. –287 с.
20. Барбаш В. А. Методичні вказівки до лабораторних робіт «З хімії рослинної сировини і целюлози» / В.А. Барбаш, Л.П. Антоненко, І. М.Дейкун. – К.: НТУУ «КПІ», 2003. – 71 с.
21. ГОСТ 11960 – 79. Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина.

– М.: ИПК Издательство стандартов, 1994. – 12 с.

22. Барбаш В. А. Хімія рослинних полімерів: навч. посібник / В. А. Барбаш, І.М. Дейкун. – К.: Едельвейс, 2014. – 440 с.

23. Дёмин, В. А. Химия и технология сульфатных щелоков : учебное пособие / В. А. Дёмин. – Сыкт. лесн. ин-т. – Сыктывкар : СЛИ, 2017. – 124 с.

24. Примаков С. П. Технологія паперу і картону: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / С. П. Примаков, В. А. Барбаш. – К.: Екмо, 2008. – 424 с.

25. Примаков С.П. Методичні вказівки до виконання курсового проекту з дисципліни «Технологія целюлози» / С.П. Примаков, Р.І. Черьопкіна, В.А. Барбаш, Л.П. Антоненко. – К.: КПІ, 2008. – 24 с.

26. Мовчанюк О.М. Методичні вказівки до практичної та самостійної роботи з дисципліни «Технологія паперу та картону» для студентів напряму підготовки «Хімічна технологія». – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 20 с.

27. ГОСТ 23646 – 79 Полуфабрикаты волокнистые целлюлозно-бумажного производства и их показатели качества, ИПК Издательство стандартов, 1998. – 15 с.

28. ГОСТ 8273 – 75 Бумага оберточная. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 9 с.

29. ГОСТ 11600 – 75 Бумага для упаковывания текстильных материалов и изделий. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 13 с.

30. ГОСТ 12051 – 76. Бумага обложечная тетрадная. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 23 с.

31. ГОСТ 33781 – 2016 Упаковка потребительская из картона, бумаги и комбинированных материалов. Общие технические условия. – М.: Стандартиформ, 2019. – 34 с.

32. Антоненко Л.П. Технологія виробництва деревної маси: Метод. вказівки до практичних занять та самостійної роботи для студентів напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» / Л.П. Антоненко, І.М. Дейкун. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – с. 44.

33. Антоненко Л.П. Технологія виробництва механічної маси: Навчальний

посібник для студ. вузів. / Л.П Антоненко, І.М. Дейкун, І.В. Трембус. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 534 с.

34. Фляте Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1988—440 с.

## ДОДАТОК А

Таблиця 1 – Якісні показники ВНФ, отриманих з лушпиння соняшника

Варіння, хв	Вихід, %	Вміст лігніну, %	Вміст золи, %	Фізико-механічні показники	
				Розривна довжина, м	Опір роздиранню, мН
Натронний спосіб					
45	69,9	26,9	1,6	1110	100
60	60,9	26,3	1,6	1160	170
90	65,4	22,6	1,9	1750	130
120	56,6	13,7	1,7	1760	90
150	48,5	10,6	1,3	1530	140
Натронно-содовий спосіб					
45	71,0	27,0	1,6	990	110
60	69,0	26,8	1,3	650	140
90	66,6	21,1	1,8	1640	160
120	68,8	21,4	-	1430	140
150	66,7	21,5	1,9	1310	150
Нейтрально-сульфітний спосіб					
45	89,3	28,3	-	750	110
60	91,2	28,9	-	950	160
90	83,8	27,4	-	1060	160
120	84,2	27,1	-	1350	240
150	82,2	26,6	-	1020	160

## ДОДАТОК Б

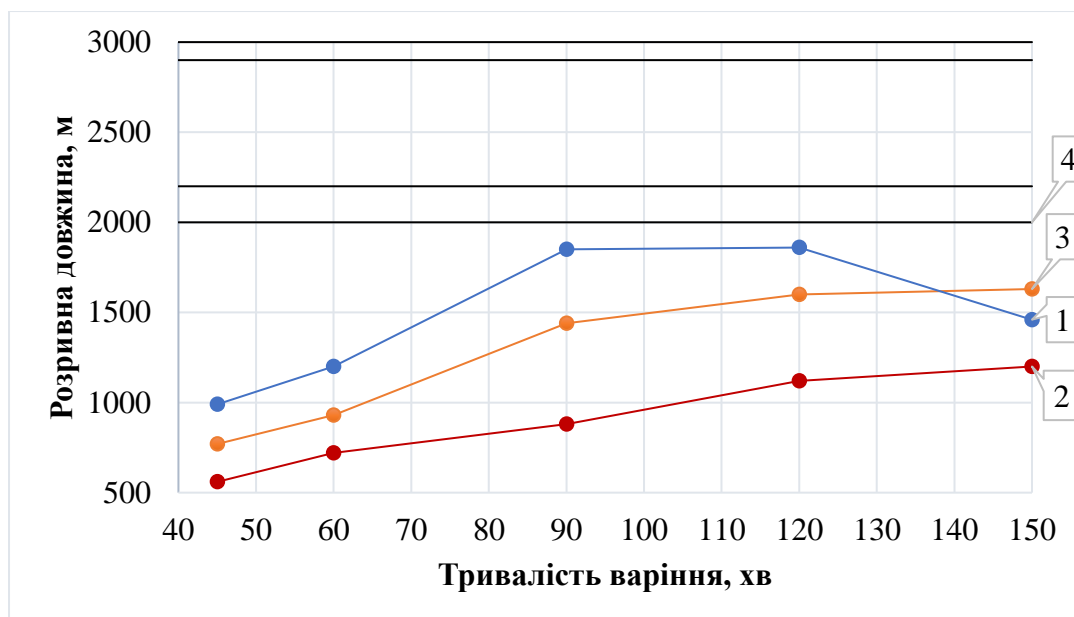


Рисунок 1 – Залежність показника розривної довжини отриманих зразків обгорткового паперу з лущиння соняшника в порівнянні зі стандартом: 1 – натронний спосіб; 2 – нейтрально-сульфітний; 3 – натронно-содовий спосіб; 4 – марка O<sub>2</sub>

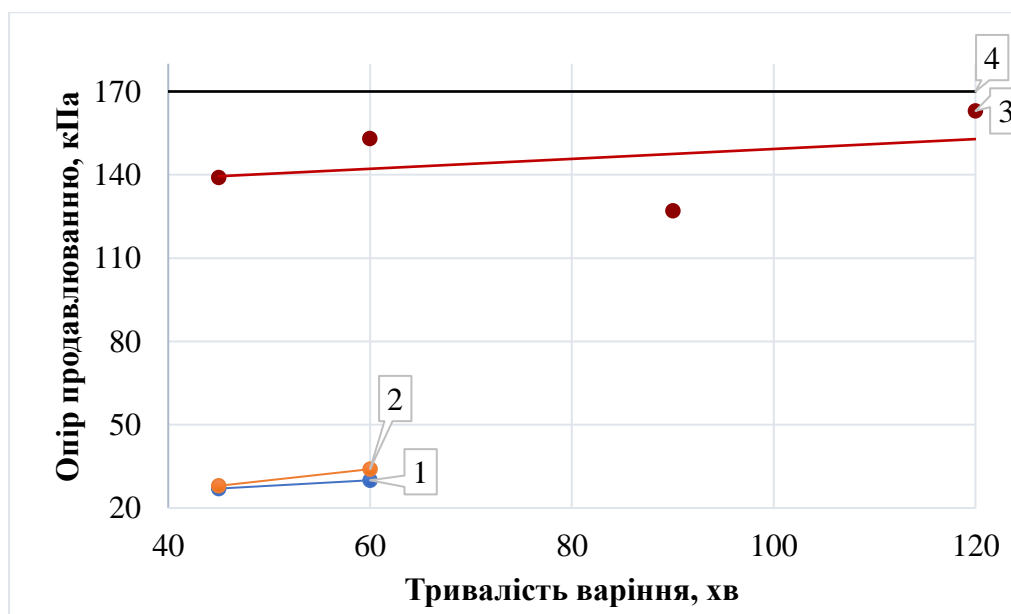


Рисунок 2 – Залежність показника опору продавлюванню отриманих зразків обгорткового паперу з лущиння соняшника: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб; 4 – марка Г



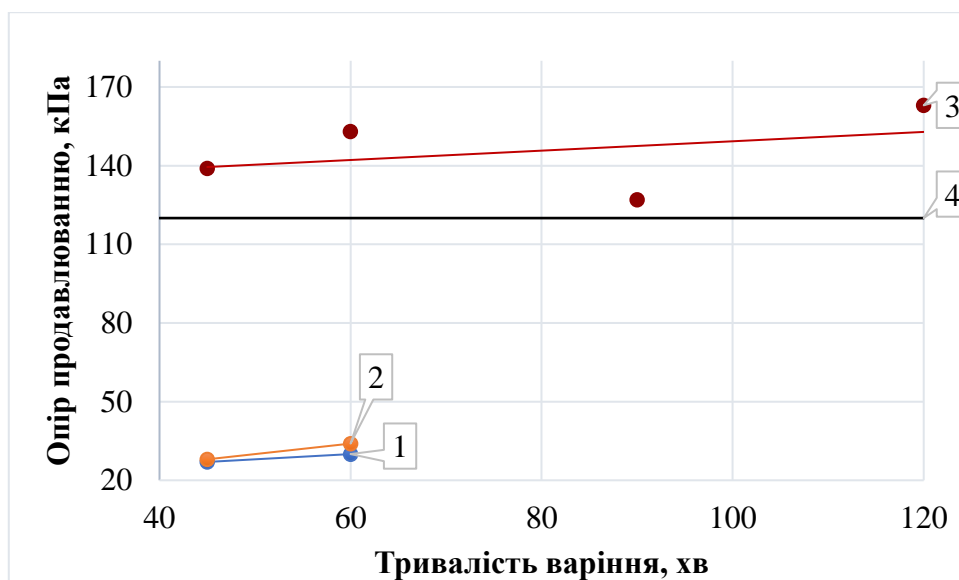


Рисунок 3 – Залежність показника опору продавлюванню отриманих зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів з лущиння соняшника: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб; 4 – показник стандарту

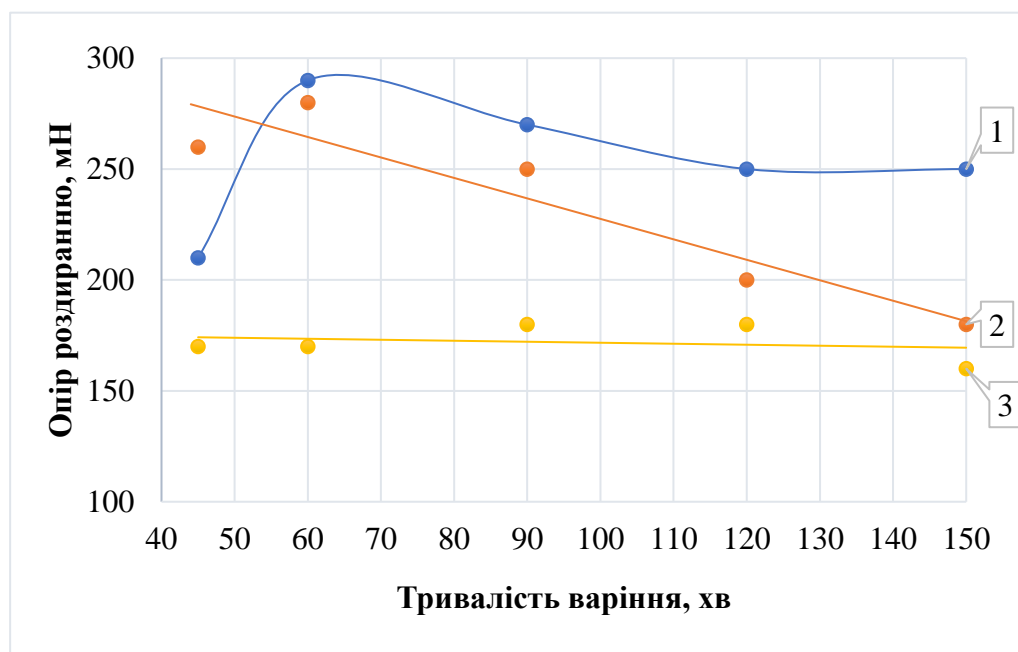


Рисунок 4 – Залежність показника опору роздиранню отриманих зразків для пакування текстильних матеріалів з лущиння соняшника: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб